ZUR SO_2–INSERTION AN ORGANOZINN–ÜBERGANGSMETALL–KOMPLEXEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Budhi Sardjana Sastrawan

aus

Purwokerto/Indonesien

1979

80 73

ZUR SO_2–INSERTION AN ORGANOZINN–ÜBERGANGSMETALL–KOMPLEXEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Budhi Sardjana Sastrawan

aus

Purwokerto/Indonesien

1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	18. Dezember 1979
Dekan:	Prof. Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter:	Doz. Dr. U. Kunze
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Lindner

So wie die Erde ist
Muß die Erde nicht bleiben.
Sie anzutreiben
Forscht, bis ihr wißt.

Brecht

Meinem verstorbenen Vater und meiner lieben Mutter

Den Herren Doz. Dr. W. Winter und Th. Butters danke ich für eine Kristallstrukturbestimmung.

Für die Aufnahme der Kernresonanz-Spektren danke ich sehr herzlich meinen Kollegen Dipl.-Chem. J.C. Wuhrmann und Dipl.-Chem. M. Steinwand.

Sehr herzlich danken möchte ich auch Frl. A. Kretlow, Herrn W.A. Schober und Herrn G. Farag für die Aufnahme der IR- und FIR-Spektren.

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
unter der Leitung von
Herrn Doz. Dr. U. Kunze
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Doz. Dr. U. Kunze,
danke ich herzlich für
die Förderung und sein Interesse an dieser Arbeit.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

EINLEITUNG.....1

ALLGEMEINER TEIL..... 2

1. Allgemeine Vorbemerkungen.....2

1.1. Schwefeldioxid als Insertionsmolekül.....2

1.2. Allgemeine Darstellungsmethoden von Organozinn-Übergangsmetall-Komplexen.....4

1.3. Reaktionsweisen von Organozinn-Übergangsmetall-Komplexen.....7

1.3.1. Elektrophile Substitution.....7

1.3.2. Nucleophile Substitution.....8

1.3.3. Insertion.....8

1.4. Eigenschaften der Zinn-Metall-Bindung.....9

2. Das Verhalten von Triorganozinn-pentacarbonyl-mangan und -rhenium-Komplexen gegenüber flüssigem SO_2.....11

2.1. Triphenylzinn-pentacarbonylmangan und -rhenium.....11

2.2. Trimethylzinn-pentacarbonylmangan und -rhenium.....12

2.3. Spektren und Bindungsfragen.....14

2.3.1. Phenylverbindungen.....14

2.3.2. Methylverbindungen.....18

2.3.3. ^{1}H-NMR-Spektrum.....20

2.3.4. Massenspektrum.....22

3. Das Verhalten von Diorganozinn-bis(pentacarbonyl--mangan und -rhenium)-Komplexen gegenüber flüssigem SO_2.....25

3.1. Diphenylzinn-bis(pentacarbonylmangan und -rhenium).. 25

3.2. Dimethylzinn-bis(pentacarbonylmangan und -rhenium)..25
3.3. Spektren und Bindungsfragen.....27
3.3.1. IR-Spektren.....27
3.3.2. ^{1}H-NMR-Spektren.....28
4. Das Verhalten von Tricarbonyl(h-cyclopentadienyl)-(triorganylstannyl)chrom, -molybdän und -wolfram gegenüber flüssigem SO_2.....29
4.1. Tricarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triphenylstannyl)-chrom, -molybdän und -wolfram.....30
4.2. Tricarbonyl(h-cyclopentadienyl)(trimethylstannyl)-molybdän und -wolfram.....30
4.3. Spektren und Bindungsfragen.....32
4.3.1. IR-Spektren.....32
4.3.2. ^{1}H-NMR-Spektren.....35
5. Phosphansubstituierte Derivate des Molybdäns, $R_3SnMo(CO)_2(L)Cp$ (R = Ph, Me; L = PPh_3, $P(OPh)_3$)...37
5.1. Darstellung von $Ph_3SnMo(CO)_2(L)Cp$.....38
5.1.1. Thermolyse.....38
5.1.2. Photolyse.....39
5.2. IR- und NMR-Spektren der phosphansubstituierten Komplexe 40
6. Das Verhalten von Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)-(triorganylstannyl)(triphenylphosphan)molybdän gegenüber flüssigem SO_2.....42
6.1. Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triphenylstannyl)-(triphenylphosphan)molybdän.....42
6.2. Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)(trimethylstannyl)-(triphenylphosphan)molybdän.....44

6.3. Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triphenylstannyl)-(triphenylphosphit)molybdän.....46
6.4. Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)(trimethylstannyl)-(triphenylphosphit)molybdän.....46
6.5. Diskussion der Schwingungsspektren von phosphan-substituierten Komplexen.....47
6.6. Diskussion der ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren.....49
7. Das Verhalten von Tetraethylammonium-pentacarbonyl-(triorganylstannyl)chromat(-I), -molybdat (-I) und -wolframat(-I) gegenüber flüssigem SO_2.....52
7.1. Tetraethylammonium-pentacarbonyl(triphenylstannyl)-chromat(-I), -molybdat(-I) und -wolframat(-I).....53
7.2. Diskussion der IR-Spektren.....53
8. Diskussion des Reaktionsablaufs der SO_2-Insertion..55

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen.....57
1.1. Arbeitsmethodik.....57
1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen.....57
1.3. Bemerkungen zu den Analysen.....58
1.4. Bemerkungen zu den Messungen.....58
1.5. SO_2-Insertion in Organozinn-Übergangsmetall-Komplexe.....59
2. Triorganozinn-pentacarbonylmangan und -rhenium-Komplexe.....59
2.1. Umsetzungen von $Ph_3SnMn(CO)_5$.....59
2.1.1. Umsetzung bei -25°C/24 h.....59
2.1.2. Umsetzung bei 20°C/24 h.....59
2.1.3. Umsetzung bei 20°C/96 h.....60

2.1.4. Umsetzung bei 60°C/24 h.....60
2.2. Umsetzungen von $Ph_3SnRe(CO)_5$.....61
2.2.1. Umsetzung bei -25°C/24 h.....61
2.2.2. Umsetzung bei 20°C/24 h.....61
2.2.3. Umsetzung bei 60°C/24 h.....62
2.3. Umsetzungen von $Me_3SnMn(CO)_5$.....62
2.3.1. Umsetzung bei -25°C/24 h.....62
2.3.2. Umsetzung bei 20°C/24 h.....62
2.4. Umsetzungen von $Me_3SnRe(CO)_5$.....63
2.4.1. Umsetzung bei -25°C/24 h.....63
2.4.2. Umsetzung bei 20°C/24 h.....63
3. Diorganozinn-bis(pentacarbonylmangan und -rhenium)-Komplexe.....63
3.1. Umsetzungen von $Ph_2Sn[Mn(CO)_5]_2$.....63
3.1.1. Umsetzung bei 60°C/96 h.....64
3.2. Umsetzungen von $Ph_2Sn[Re(CO)_5]_2$.....64
3.2.1. Umsetzung bei -25°C/24 h.....64
3.2.2. Umsetzung bei 20°C/ 24 h.....65
3.2.3. Umsetzung bei 60°C/24 h.....65
3.3. Umsetzungen von $Me_2Sn[Mn(CO)_5]_2$.....65
3.4. Umsetzungen von $Me_2Sn[Re(CO)_5]_2$.....65
3.4.1. Umsetzung bei -25°C/24 h.....65
3.4.2. Umsetzung bei 20°C/24 h.....66
3.4.3. Umsetzung bei 60°C/24 h.....66
4. Tricarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triorganylstannyl)-chrom, -molybdän und-wolfram.....66
4.1. Umsetzungen von $Ph_3SnCr(CO)_3Cp$.....66
4.1.1. Umsetzung bei 25°C/48 h.....66

4.2. Umsetzungen von $Ph_3SnMo(CO)_3Cp$.....67
4.2.1. Umsetzung bei 25°C/24 h.....67
4.3. Umsetzungen von $Ph_3SnW(CO)_3Cp$.....67
4.3.1. Umsetzung bei 25°C/24 h.....67
4.4. Umsetzungen von $Ph_2Sn[W(CO)_3Cp]_2$.....67
4.5. Umsetzungen von $Me_3SnMo(CO)_3Cp$.....67
4.5.1. Umsetzung bei -25°C/24 h.....67
4.5.2. Umsetzung bei 25°C/24 h.....68
4.6. Umsetzungen von $Me_3SnW(CO)_3Cp$.....68
4.6.1. Umsetzung bei -25°C/24 h.....68
4.6.2. Umsetzung bei 25°C/24 h.....68
5. Darstellung der phosphansubstituierten Komplexe....69
5.1. Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)-
(triphenylstannyl)molybdän.....69
5.2. Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triphenylphosphit)-
(triphenylstannyl)molybdän.....70
6. Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)-
(triorganylstannyl)molybdän.....71
6.1. Umsetzungen von $Ph_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$.....71
6.1.1. Umsetzung bei -25°C/24 h.....71
6.1.2. Umsetzung bei 25°C/24 h.....71
6.1.3. Umsetzung bei 60°C/24 h.....71
6.2. Umsetzungen von $Me_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$.....72
6.2.1. Umsetzung bei -25°C/24 h.....72
6.2.2. Umsetzung bei 25°C/24 h.....72
6.2.3. Umsetzung bei 60°C/24 h.....72
6.3. Umsetzungen von $Ph_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$.....73
6.3.1. Umsetzung bei -25°C/24 h.....73
6.3.2. Umsetzung bei 25°C/24 h..... 73

6.4. Umsetzungen von $Me_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$.....73
6.4.1. Umsetzung bei -25°C/24 h.....73
7. Tetraethylammonium-pentacarbonyl(triorganylstannyl)-chromat(I), -molybdat(I) und -wolframat(-I).....74
7.1. Umsetzung von $[Ph_3SnCr(CO)_5]^-NEt_4^+$.....74
7.2. Umsetzung von $[Ph_3SnMo(CO)_5]^-NEt_4^+$.....74
7.3. Umsetzung von $[Ph_3SnW(CO)_5]^-NEt_4^+$.....75

EINLEITUNG

Die Chemie der Organozinn-Übergangsmetall-Komplexe wurde erstmals von Gorsich[1] um 1960 beschrieben. Wegen der vielfältigen technischen Anwendbarkeit (Pflanzenschutz-, Schädlingsbekämpfungsmittel, sowie Lack- und Ölstabilisator u.s.w.)[2-4] erlebte dieses neue Gebiet einen stürmischen Aufschwung. Die kürzlich nachgewiesene katalytische Aktivität von $(C_6H_5)_3SnW(CO)_3(h\text{-}C_5H_5)$ in Verbindung mit $i\text{-}C_3H_7AlCl_2$ bei der homogenen Olefinmetathese soll hier erwähnt werden[5].

So wurden innerhalb kurzer Zeit zahlreiche Komplexe mit verschiedenen Metallen und Organoresten synthetisiert. Umfangreiche präparative Arbeiten sind vor allem Graham[6,7] und Nesmeyanov[8] zu verdanken. Ein anderer Grund für das große Interesse an dieser Verbindungsklasse liegt in der Stabilität und leichten Zugänglichkeit, die eine ausgedehnte Chemie überhaupt erst ermöglicht. Spektroskopische und bindungstheoretische Untersuchungen sind von Lappert[9], Onaka und Sano[10] sowie Burnham und Stobart[11] durchgeführt worden. Die Reaktivität der Zinn-Metall-Bindung gegenüber elektrophilen Reagenzien (Halogene, Halogenwasserstoffe, Quecksilber(II)-halogenide) wurde in zahlreichen Arbeiten qualitativ[12, 39] und quantitativ[13,14] untersucht. Wie an vielen Beispielen gezeigt wurde, greifen elektrophile Moleküle Arylderivate vorwiegend an der Sn-C-Bindung, Alkylverbindungen aber an der Zinn-Metall-Bindung an. Als typisches ungesättigtes Elektrophil[15-17] sollte sich das SO_2-Molekül in diese Reihe einordnen. Die Reaktivität der Zinn-Metall-Bindung gegenüber Schwefeldioxid ist jedoch wenig bekannt. Über SO_2-Einschiebungsreaktionen an organozinnsubstituierten Metallcarbonylderivaten berichteten erstmals

Clark[18] sowie Edmondson und Newlands[19]. Bei aromatischen Komplexen wie $(C_6H_5)_3SnFe(CO)_2(h\text{-}C_5H_5)$ und $(C_6H_5)_2Sn[Fe(CO)_2(h\text{-}C_5H_5)]_2$ erfolgt Diinsertion in die Zinn-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung von Disulfinaten. Die Zinn-Metall-Bindung wird dabei nicht angegriffen. Für das Insertionsprodukt $(C_6H_5SO_2)_2Sn[Fe(CO)_2(h\text{-}C_5H_5)]_2$ wurde die Struktur eines Bis(sulfinato-O)-Komplexes nachgewiesen [19,20]. Keine Strukturdaten sind für die Einschiebungsprodukte von $(C_6H_5)_3SnMn(CO)_5$ und Hexaphenyldizinn[18] bekannt. Die Trialkylzinnderivate Hexamethyldizinn, $(CH_3)_3SnMn(CO)_5$[18] und $(CH_3)_3Sn\text{-}Fe(CO)_2(h\text{-}C_5H_5)$[21] erleiden wahrscheinlich eine Spaltung der Zinn-Metall-Bindung. Neuere Versuche zeigen jedoch, daß bei der Einwirkung von SO_2 auf Hexamethyldizinn bei -40°C auch eine Spaltung der Zinn-Methyl-Bindung stattfindet[22].

In dieser Arbeit soll nun das Verhalten der Organozinnderivate von VIa-und VIIa-Metallen in flüssigem Schwefeldioxid systematisch untersucht werden. Weiterhin wird der Einfluß stärkerer σ-Donoren (Austausch von CO gegen $P(C_6H_5)_3$ oder $P(OC_6H_5)_3$) auf die Reaktivität der Komplexe gegen SO_2 geprüft. Um zu einer Aussage über die Ladungsverteilung zu kommen, werden auch anionische Komplexe des Typs $[(C_6H_5)_3SnM(CO)_5]^-[N(C_2H_5)_4]^+$ (M = Cr, Mo, W), die kürzlich von Ellis[23] synthetisiert wurden, einbezogen.

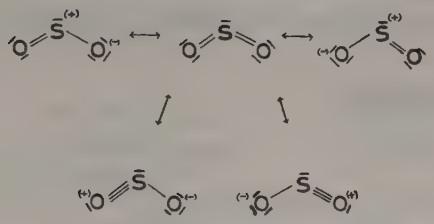
ALLGEMEINER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen

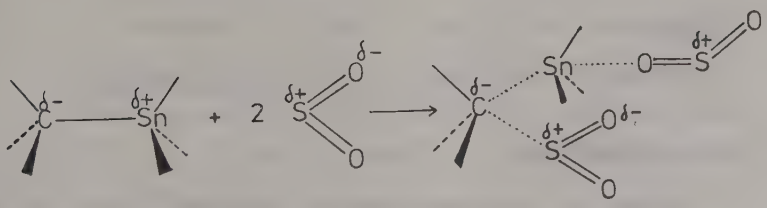
1.1. Schwefeldioxid als Insertionsmolekül

SO_2 ist ein farbloses Gas mit stechendem Geruch und einem Schmelzpunkt von -75,5°C und Siedepunkt von -10°C. Auf Grund des Mikro-

wellen- und Elektronenbeugungsspektrums sind beide S-O-Bindungsabstände gleich[24], während der OSO-Bindungswinkel 120° beträgt; der Schwefel ist also sp^2-hybridisiert. Die Bindungsverhältnisse können durch folgende mesomere Grenzformeln beschrieben werden:



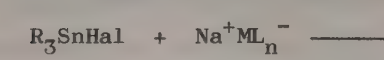
So kann der Schwefel im Molekül entweder als Donor[25] -besonders wenn π-Bindungen eine Rolle spielen- oder als elektrophiles Zentrum wirken, während der Sauerstoff stets als nucleophiles Zentrum fungiert. Daraus folgt, daß die SO_2-Einschiebungsreaktion grundsätzlich als elektrophiler oder nucleophiler Angriff[26] an das Metall oder auch als Kombination aus beiden in einem Synchron-Mechanismus[27] beschrieben werden kann. Kunze und Koola[15] konnten zeigen, daß die SO_2-Einschiebung in Organozinn-Verbindungen eine reine S_E2-Reaktion mit offenem Übergangszustand darstellt.



1.2. Allgemeine Darstellungsmethoden von Organozinn-Übergangsmetall-Komplexen

Aus der Vielzahl von Darstellungsmöglichkeiten für Organozinn-Übergangsmetall-Komplexe lassen sich für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit interessierenden Komplexe der VII. bzw. VI. Nebengruppe einige allgemein anwendbaren Synthesen ableiten.

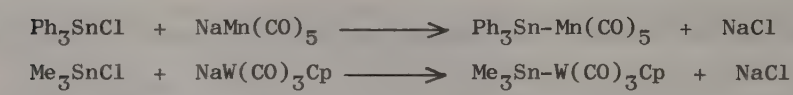
1. Alkalisalz-Methoden[1,6-8)]



$R_3SnHal + Na^+ML_n^- \longrightarrow R_3Sn\text{-}ML_n + Na^+Hal^-$

R = Alkyl, Aryl; L = CO, h-C_5H_5

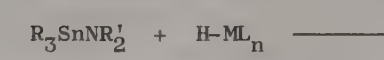
Beispiele



$Ph_3SnCl + NaMn(CO)_5 \longrightarrow Ph_3Sn\text{-}Mn(CO)_5 + NaCl$

$Me_3SnCl + NaW(CO)_3Cp \longrightarrow Me_3Sn\text{-}W(CO)_3Cp + NaCl$

2. Amin-Abspaltung[29)]



$R_3SnNR'_2 + H\text{-}ML_n \longrightarrow R_3Sn\text{-}ML_n + H\text{-}NR'_2$

Beispiel

$Me_3SnNMe_2 + H\text{-}Mo(CO)_3Cp \longrightarrow Me_3Sn\text{-}Mo(CO)_3Cp + Me_2NH$

3. Homolytische Spaltung[30,51)]

$R_3SnSnR_3 + L_nMML_n \longrightarrow 2\ R_3SnML_n$

Beispiel

$Me_3SnSnMe_3 + Re_2(CO)_{10} \longrightarrow 2\ Me_3Sn\text{-}Re(CO)_5$

4. CO_2-Kondensation[31)]

$2\ [R_2SnO] + 2\ ML_n(CO) \longrightarrow [R_2Sn\text{-}ML_n]_2 + 2\ CO_2$

Beispiel

$$2\ [Me_2SnO] + 2\ Fe(CO)_5 \longrightarrow [Me_2Sn\text{-}Fe(CO)_4]_2 + 2\ CO_2$$

5. Oxidative Eliminierung[32)]

$$RSnHal_3 + ML_n(CO) \longrightarrow L_nM\begin{matrix}\diagup Hal \\ \diagdown Sn(R)Hal_2\end{matrix} + CO$$

Beispiel

$$PhSnCl_3 + bipyMo(CO)_4 \longrightarrow Cl_2PhSn\text{-}Mo(CO)_3Clbipy + CO$$

6. Alkalimetall-Reduktion[23)]

$$R_3Sn^-Li^+ + ML_n + Et_4N^+Br^- \longrightarrow [R_3\text{-}ML_{n-1}]^-NEt_4^+ + LiBr + L$$

Beispiel

$$Ph_3SnLi + Cr(CO)_6 + Et_4NBr \longrightarrow [Ph_3Sn\text{-}Cr(CO)_5]NEt_4 + LiBr + CO$$

Die hier erwähnten Synthesen verlaufen meist in guten bis sehr guten Ausbeuten. In der Tabelle 1 finden sich die Daten einiger Organozinn-Übergangsmetall-Komplexe, deren Verhalten gegenüber flüssigem Schwefeldioxid in dieser Arbeit untersucht wird. Die Organozinn-Übergangsmetall-Komplexe sind in polaren organischen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Diethylether, THF) gut löslich. Die Phenylderivate der VIIa-Metalle sind wenig luft- und lichtempfindlich, zersetzen sich jedoch langsam in organischen Lösungsmitteln und werden dabei oxidiert. Die Methylderivate sind dagegen luft- und hydrolyseempfindlich. Sowohl die Phenyl- als auch Methylderivate der VIa-Metalle sind hydrolyse- und lichtempfindlich. Die Hydrolyseempfindlichkeit nimmt in der Reihe

$$Re < Mn < W \simeq Mo \ll Cr$$

zu. Danach sind $Ph_3SnCr(CO)_3Cp$ und $Me_3SnCr(CO)_3Cp$ am schwierig-

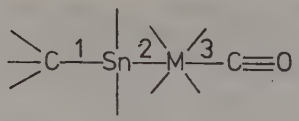
sten zugänglich.

Tabelle 1: Daten einiger Organozinn-Übergangsmetall-Komplexe (Ph = C_6H_5; Me = CH_3; Cp = h^5-C_5H_5; Et = C_2H_5)

Verbindung		Farbe	Smp. (°C)
$Ph_3SnMn(CO)_5$	1	farblos	148-150
$Ph_3SnRe(CO)_5$	2	farblos	144-146
$Me_3SnMn(CO)_5$	3	farblos	26-27
$Me_3SnRe(CO)_5$	4	farblos	51-58
$Ph_2Sn[Mn(CO)_5]_2$	5	gelb	137-138
$Ph_2Sn[Re(CO)_5]_2$	6	farblos	135-138
$Me_2Sn[Mn(CO)_5]_2$	7	gelb	102-104
$Me_2Sn[Re(CO)_5]_2$	8	hellgelb	119
$Ph_3SnCr(CO)_3Cp$	9	gelb	219-221
$Ph_3SnMo(CO)_3Cp$	10	grünlich	211-214
$Ph_3SnW(CO)_3Cp$	11	grünlich	227-228
$Ph_2Sn[W(CO)_3Cp]_2$	12	gelb	176-178
$Me_3SnMo(CO)_3Cp$	13	hellgelb	97-99
$Me_3SnW(CO)_3Cp$	14	hellgelb	119-120
$Ph_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$	15	farblos	266-268
$Me_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$	16	farblos	203-204
$Ph_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$	17	hellgelb	167
$Me_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$	18	farblos	137-138
$[Ph_3SnCr(CO)_5]^-NEt_4^+$	19	farblos	200-202
$[Ph_3SnMo(CO)_5]^-NEt_4^+$	20	farblos	136-138
$[Ph_3SnW(CO)_5]^-NEt_4^+$	21	gelblich	140-142

1.3. Reaktionsweisen von Organozinn-Übergangsmetall-Komplexen

Organozinn-Übergangsmetall-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $R_3Sn\text{-}ML_n$ (L = CO, h-C_5H_5) besitzen drei potentielle Reaktionszentren:



(1) Sn-C-Bindung; (2) Sn-M-Bindung; (3) M-C-Bindung. Von Reaktionstyp her gesehen, kommen vor allem Substitution, Addition und Insertion in Frage. Ein nucleophiler Angriff sollte an (3), ein elektrophiler an (1) bevorzugt sein, während die ambivalente Zinn-Metall-Bindung sowohl der elektrophilen als auch der nucleophilen Spaltung zugänglich ist.

1.3.1. Elektrophile Substitution

Zahlreiche elektrophile Substitutionsreaktionen mit Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren und Quecksilber(II)-halogeniden (Pseudohalogene) wurden von Gorsich[1)] und Clark[12)] durchgeführt. Chipperfield et al.[13,14)] ergänzten die Untersuchungen mit ausführlichen kinetischen Messungen. Hier seien einige typische Beispiele genannt:

$$Ph_3SnMn(CO)_5 + 3\ Cl_2 \longrightarrow Cl_3SnMn(CO)_5 + 3\ PhCl$$

$$Me_3SnM(CO)_5 + Br_2 \longrightarrow Me_3SnBr + M(CO)_5Br$$

(M = Mn, Re)

$$Ph_3SnM(CO)_3Cp + 2\ HCl \longrightarrow Cl_2PhSnM(CO)_3Cp + 2\ C_6H_6 \quad 8)$$

$$Me_3SnM(CO)_3Cp + J_2 \longrightarrow Me_3SnJ + CpMo(CO)_3J$$

(M = Cr, Mo, W)

$Me_3SnM(CO)_3Cp + HgX_2 \longrightarrow Me_3SnX + XHgM(CO)_3Cp$
(M = Cr, Mo, W; X = Cl_2, Br_2, J_2)

1.3.2. Nucleophile Substitution

Die nucleophile CO-Substitution am Übergangsmetall gelingt durch stärkere Donoren wie $ElPh_3$ (El = P, As, Sb), wenn auch erst nach thermischer oder photochemischer Aktivierung. Umfangreiche Versuche sind vor allem Gorsich[1] und George[33-34] zu verdanken.

Beispiele

$Ph_3SnMn(CO)_5 + PPh_3 \xrightarrow{160°C} Ph_3SnMn(CO)_4PPh_3 + CO$

$Me_3SnMo(CO)_3Cp + PPh_3 \xrightarrow{160°C} Me_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp + CO$

$Me_3SnMo(CO)_3Cp + P(OPh)_3 \xrightarrow{h\nu} Me_3SnMn(CO)_2[P(OPh)_3]Cp + CO$

Die dabei auftretenden cis-trans-Konfigurationsprobleme werden an anderer Stelle behandelt (Kap. 5.). Sehr leicht erfolgt die Spaltung der Sn-M-Bindung (2) mit den stark nucleophilen Alkylphosphoryliden und ermöglicht so einen einfachen Zugang zu zinnsubstituierten Phosphor-Yliden[35]:

$Me_3Sn\text{-}ML_n + 2\ Me_3P{=}CH_2 \longrightarrow Me_3Sn\text{-}CH{=}PMe_3 + Me_4P^+ML_n^-$
(M = Co, Fe, Mo, W: CO, h-C_5H_5)

1.3.3. Insertion

Eine echte Insertion an Organozinn-Komplexen wurde bisher nur mit Schwefeldioxid und (Per)Fluoralkenen oder -alkinen[36] beobachtet.

Beispiele

$Ph_3SnFe(CO)_2Cp + 2\ SO_2 \longrightarrow (PhSO_2)_2PhSnFe(CO)_2Cp$ [19]

$Ph_3SnMn(CO)_5 + 2\ SO_2 \longrightarrow (PhSO_2)_2PhSnMn(CO)_5$ [18,37]

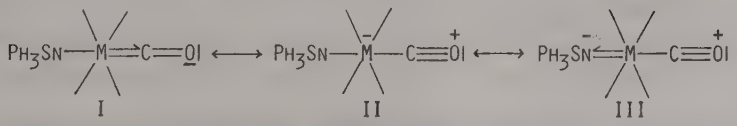
$Me_3SnMn(CO)_5 + CF_2{=}CF_2 \longrightarrow Me_3SnCF_2CF_2Mn(CO)_5$ [36]

Wie bereits erwähnt wurde (s. S. 3), basiert die Einschiebungsreaktion auf einem elektrophilen Angriff des ungesättigten Moleküls. Die Lewis-Säurestärke von Schwefeldioxid und Fluoralkenen (-alkinen) ist dabei mit der von Halogenen zu vergleichen. Die bisher bekannten Ausnahmen stellen die Umsetzungen von $Me_3SnRe(CO)_5$ [37] mit SO_2 und $Me_3SnMn(CO)_5$[12] mit BF_3 dar, bei denen die Zinn-Metall-Bindung erhalten bleibt.

1.4. Eigenschaften der Zinn-Metall-Bindung

Zur Erklärung des Reaktionsverlaufs der elektrophilen Substitution werden in der Literatur elektronische, sterische und kinetische Effekte diskutiert.

Alkylzinn-Reste wie Me_3Sn sollten σ-Donoreigenschaften (+I-Effekt) besitzen und dadurch die Ladungsdichte am Übergangsmetall erhöhen und den elektrophilen Angriff erleichtern. Die erhöhte Ladungsdichte am Metall wurde für $Me_3SnMn(CO)_5$ NMR [^{55}Mn]- und Mössbauer [^{119m}Sn]-spektroskopisch nachgewiesen[10]. Dieses Konzept trifft aber nicht immer zu (s. oben). Die π-Akzeptorwirkung von Ph_3Sn-Gruppen führt dagegen zu einer verstärkten Rückbindung und Erhöhung der Ladungsdichte am Zinn (Grenzform III) und begünstigt die Abspaltung von Phenylresten[38].



Graham[6] versucht, zwischen induktivem und mesomerem Effekt in

(oktaedrischen) Mangan-Komplexen des Typs $LMn(CO)_5$ zu unterscheiden, Er stellt eine empirische Beziehung zwischen σ- und π-Effekt des Liganden L und der cis- und trans-CO-Valenzkraftkonstante nach Cotton-Kraihanzel[63] her und berechnet die relativen Inkremente bezogen auf $CH_3Mn(CO)_5$. Die Ergebnisse waren jedoch unbefriedigend, besonders beim Vergleich der π-Akzeptorwirkung.

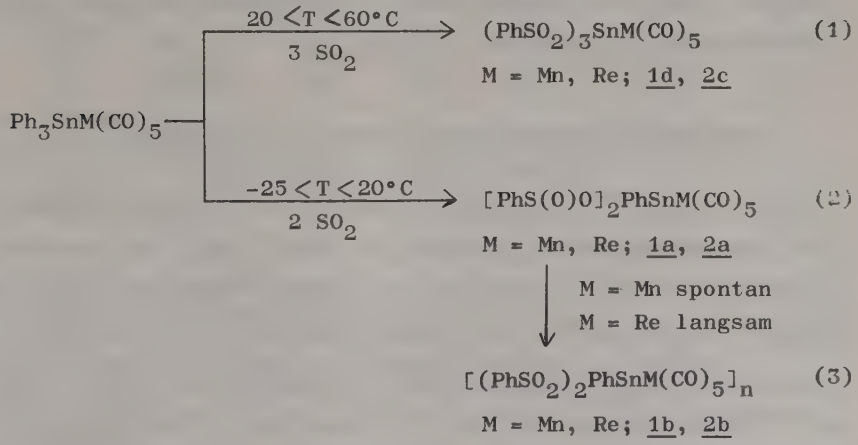
Wahrscheinlich ist die benutzte Näherung zu sehr vereinfacht, und es ist nicht verwunderlich, daß z.B. Onaka und Mitarbeiter[10] zu anderen Ergebnissen kommen. Onaka diskutiert, daß sich aus den niedrigen $^2J(^{119}Sn-^1H)$-Kopplungskonstanten von Methylzinn-Verbindungen ein hoher s-Anteil der Sn-M-Bindung ergibt, der auf $(d-p)_\pi$- und $(d-d)_\pi$-Wechselwirkungen zwischen Zinn- und Metallatomen zurückzuführen ist. Das allein reicht jedoch nicht aus, um das Reaktionsverhalten zu erklären, da der Unterschied zwischen Mangan und Rhenium sehr gering ist. Grundsätzlich beobachtet man die Tendenz zu verringerter Stabilität der Sn-C-Bindung mit abnehmenden J-Wert. Einen aussichtsreichen Weg könnten magnetische Doppelresonanzmessungen mit ^{119}Sn erbringen. Wie Lappert et al.[9] gezeigt haben, ist die ^{119}Sn-chemische Verschiebung signifikant von Art und Zahl der an das Zinn gebundenen Metallcarbonyl-Reste abhängig; z.B. bewegen sich die δ-Werte in Komplexen des Typs $Me_{4-m}Sn[M]_m$ $(1 \leq m \leq 4)$ für $[M] = Mn(CO)_5$ und $Re(CO)_5$ diametral entgegengesetzt (Mn : Tieffeld-, Re : Hochfeldverschiebung). Somit wird erstmals das unterschiedliche chemische Verhalten unmittelbar am Ausgangsprodukt sichtbar. Die theoretische Deutung, die letzlich auf einem geringeren π-Bindungsanteil der Sn-M-Bindung für M = Re als für M = Mn hinausläuft, ist allerdings noch nicht ausgereift. Wie die kleine Auswahl an Interpretationen zeigt, steht eine befriedigende Theorie für die

Natur der Zinn-Metall-Bindung, die das Reaktionsverhalten erklären kann, noch aus.

2. Das Verhalten von Triorganozinn-pentacarbonylmangan und -rhenium-Komplexen gegenüber flüssigem SO_2

2.1. Triphenylzinn-pentacarbonylmangan und -rhenium[37)]

Die ausgeführten Umsetzungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Läßt man 1 und 2 mit flüssigem SO_2 bei -25°C/24 h reagieren, so entsteht zunächst das thermodynamisch weniger stabile Primärprodukt $Ph_3SnM(CO)_5 \cdot 2\ SO_2$ (M = Mn: 1a; Re: 2a). Nur 2a läßt sich in analysenreiner Form isolieren, da sich 1a bereits beim Behandeln mit Lösungsmitteln in das schwerlösliche, farblose Isomere 1b und das lösliche, gelbe 1c umlagert. 2a bildet erst beim Erhitzen auf 100°C im Hochvakuum (teilweise Zersetzung) oder in Chloroform-Lösung nach 3 Tagen das entsprechende Isomere 2b.



Die IR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß es sich hier um eine Umlagerung der Mono-O-Verknüpfung (1a, 2a) zur O,O'-Ver-

knüpfung (1b, 2b) der Sulfinato-Liganden handelt. Die DTA-Messungen von 2a ergeben im Bereich von 20-150°C eine endotherme Phasenänderung, die vermutlich der Isomerisierung entspricht. Die Ausbeute von 1b und 1c erhöht sich bei Raumtemperatur, und die beiden Produkte lassen sich durch Waschen mit CH_2Cl_2 leicht trennen. 2 nimmt hier bereits 3 Mol SO_2 auf und liefert in guter Ausbeute (ca. 60 %) farbloses, leichtlösliches $Ph_3SnRe(CO)_5 \cdot 3\ SO_2$ [2c], während 1 erst nach längerer Reaktionszeit (96 h) $Ph_3SnMn(CO)_5 \cdot 3\ SO_2$ [1d] ergibt. Bei weiterer Temperaturerhöhung (60°C) entsteht in beiden Fällen das Triinsertionsprodukt in fast quantitativer Ausbeute. Eine geringe Menge Nebenprodukt läßt sich IR- und massenspektroskopisch als $PhSO_2Re(CO)_5$[40] identifizieren. Die Verunreinigungen (intensive Absorptionen im IR-Spektrum bei 1260 und 1150 cm^{-1}), die auf partielle Hydrolyse zurückzuführen sind, lassen sich durch Säulenchromatographie entfernen. 1d stellt eine hellgelbe, feinpulvrige Substanz dar, die sich ab 250°C zersetzt, ohne zu schmelzen. Es ist zwar in Ether unlöslich, geht jedoch in chlorierten Lösungsmitteln in Lösung.

2.2. Trimethylzinn-pentacarbonylmangan und -rhenium[37]

3 liefert bei -25°C/24 h ein gelbes, schwerlösliches Produkt mit der Zusammensetzung $Me_3SnMn(CO)_5 \cdot 1{,}5\ SO_2$ [3a], das im wesentlichen mit früheren Ergebnissen von Clark[18] übereinstimmt. Bei höherer Temperatur (20 und 60°C) wurden immer zwei Produkte isoliert, deren SO_2-Gehalt zwischen 1,5 und 2,5 Mol liegt, so daß kein reproduzierbares Ergebnis zu erhalten war. Offenbar ist die Zinn-Mangan-Bindung sehr schwach und die Sn-SO_2-Mn-Verknüpfung zu instabil, so daß unkontrollierte Reaktionen eintreten.

Tab. 2: Umsetzungen von Triorganozinn-pentacarbonylmangan und -rhenium in flüssigem Schwefeldioxid (M = $Mn(CO)_5$; M* = $Re(CO)_5$) (Reaktionszeit 24 h)

Edukt	Temp. (°C)	Produkte		Farbe, Lösl.[e]	Ausb. (%)	Schmp.[f] (°C)
1	-25[a]	$[(PhSO_2)_2PhSnM]_n$	1b	farbl., -	4	200
	20[b]	$[PhS(O)O]_2PhSnM$	1a	farbl., -	25	200
		1b		farbl., -	20	200
		$(PhSO_2)_2PhSnM$	1c	gelb , +	5	140-150
	20	1b		farbl., -	8	200
		1c		gelb , +	65	140-150
	20[c]	$(PhSO_2)_3SnM$	1d	gelb , +	95	250
	60	1d		gelb , +	100	250
2	-25	$[PhS(O)O]_2PhSnM^*$	2a	farbl., +	52	150-155
		$[(PhSO_2)_2PhSnM^*]_n$	2b	farbl., -	-[d]	-
	20	$(PhSO_2)_3SnM^*$	2c	farbl., +	61	85-90
	60	2c		farbl., +	95	85-90
3	-25	$Me_3SnM \cdot 1{,}5\ SO_2$	3a	gelb , +	85	160
	20	s. Text				
4	-25	$(MeSO_2)Me_2SnM^*$	4a	farbl., +	60	110
	20	4a		farbl., +	74	110

a) Eine Umsetzung findet nur im Kühlmantelgefäß unter Rühren statt.

b) Reaktionszeit: 5 Stunden; c) Reaktionszeit: 96 Stunden

d) Durch Umlagerung von 2a in CH_2Cl_2-Lösung (3 Tage), teilweise Zersetzung

e) Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (+ löslich, - unlöslich)

f) Unter Zersetzung

Völlig anders verhält sich jedoch 4, das bei -25°C/24 h ein Monosulfinat $Me_3SnRe(CO)_5 \cdot 1\ SO_2$ [4a] mit 60% Ausbeute liefert. Das farblose, leicht lösliche 4a wurde auch bei der Umsetzung bei 20°C in höherer Ausbeute (74 %) isoliert. Die spektroskopischen Untersuchungen (IR-, NMR-Spektren) ergaben, daß eine Insertion in die Zinn-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung eines Sulfinato-O,O'-Komplexes, $(MeSO_2)Me_2SnRe(CO)_5$ [4a], stattfindet.

2.3. Spektren und Bindungsfragen

Der RSO_2^--Ligand läßt sich wegen seiner Ambivalenz grundsätzlich auf vier verschiedene Arten an ein Zentralion M^{z+} koordinieren: (a) Sulfinato-S-Komplex, (b) Sulfinato-O-Komplex, (c) Sulfinato-O,O'-Komplex und (d) Sulfinato-O,S-Komplex. Ob ein Sulfinato-S- oder -O-Typ vorliegt, bestimmt die Frequenzlage von $\nu_{as}(SO_2)$ und $\nu_s(SO_2)$, und ihre Differenz gibt Auskunft, ob ein oder zwei O-Atome an das Zentralion gebunden sind[40]. Bei geringer Frequenzdifferenz ist der RSO_2^--Ligand zweizähnig (O,O'-Verknüpfung) gebunden.

2.3.1. Phenylverbindungen

Einige charakteristische IR-Frequenzen der Primärprodukt (1a, 2a) Diinsertions- (1b, 1c) und Triinsertionsprodukte (1d, 2c) sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Wegen der ausführlichen Zuordnung wird auf die zitierte Literatur[37] verwiesen.

Die IR-Spektren der Primärprodukt (1a, 2a) sind durch vier intensive, stark strukturierte Absorptionen zwischen 1100 - 800 cm^{-1} charakterisiert (vgl. Abbildung 1) und mit dem Diinsertionsprodukt von $Ph_3SnFe(CO)_2(h\text{-}C_5H_5)$[19] vergleichbar. Eine Einschiebung in die Zinn-Metall-Bindung scheidet aus, da hier S-O-Frequenzen

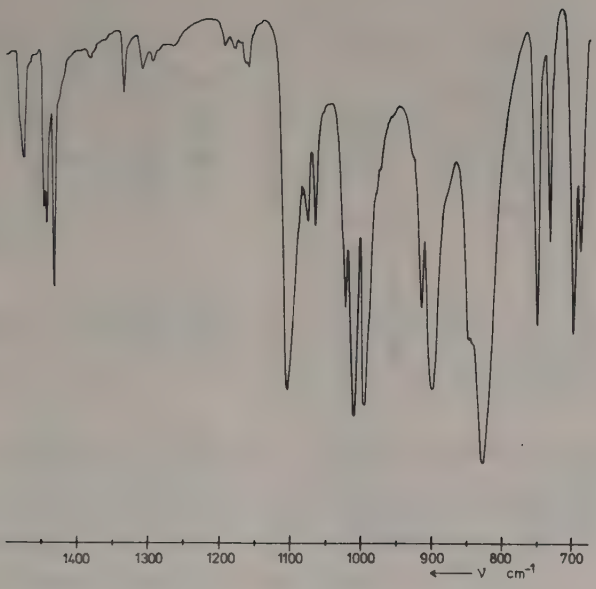


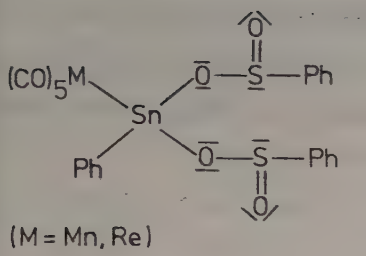
Abbildung 1. Ausschnitt aus dem IR-Spektrum (1500 - 700 cm^{-1}; fest, KBr) von $[PhS(O)O]_2PhSnMn(CO)_5$ [1a]

>1200 cm^{-1} [40,41] und durch Symmetrieerniedrigung fünf IR-aktive ν(C-O)-Schwingungen[18] zu erwarten wären. Tatsächlich beobachtet man drei (bzw. zwei) C-O-Absorptionen (vgl. Tab. 4). Die kurzwellige Frequenzverschiebung der ν(C-O)-Schwingungen (ca. 20 bis 30 cm^{-1}) gegenüber dem Ausgangsprodukt ist auf die geringere Rückbindung zur trans-ständigen CO-Gruppe zurückzuführen, da die π-Akzeptorwirkung der Ph_3Sn-Gruppe durch die SO_2-Insertion erhöht wird. Die Frequenzdifferenz zwischen ν_{as} und $\nu_s(SO_2)$ beträgt ca. 150 cm^{-1} und weist auf eine Sulfinato-O-Verknüpfung hin. Daher wird folgende Struktur vorgeschlagen (vgl. Abbildung **2**).

Tab. 3: Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) der Reaktionsprodukte von 1 und 2 (fest, KBr; *FIR-Bereich, Polyethylen-Preßling)

1a	2a	1b	1c	1d	2c	Zuordnung
1473 s	1478 s	1482 s-m	1480 s-m	1480 s-m	1480 s-m	ν(C-C)
1446 s-m	1445 s-m	1445 m	1448 s-m	1448 m	1448 m-st	ν(C-C)/S
1431 m	1432 m	1432 m-st	1432 s-m	-	-	ν(C-C)/Sn
1104 st	1099 st	-	-	-	-	ν(S=O)
		960 sst	980 st,b	980 sch	980 sch	ν(SO_2)
		945 sst	950 st,b	950 sst,b	945 sst,b	
845 sch	845 st					
828 sst	833 st					ν(S-O-Sn)
750 m-st	750 m-st	755 m	753 m-st	754 m-st	755 st	γ(CH)/S
732 m	733 m	733 m-st	729 m	730 ss	729 ss	γ(CH)/Sn
595 m-st	-[a]	598 m-st	590 s-m	609 s	-[a]	δ(SO_2)
	174 s-m*	175 sch*	174 m*	198 m,b*	170 s*	
	164 s-m*	169 sst*	-	-	-	ν(Sn-M)

[a] Durch δ(Re-CO) verdeckt



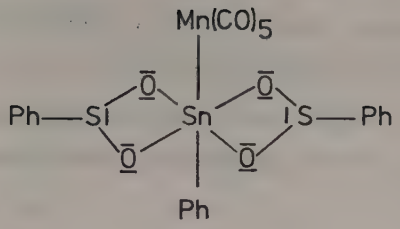


Abbildung 2. Strukturmodell der Primärprodukte 1a und 2a

Abbildung 3. Strukturmodell des Diinsertionsprodukts 1c (monomer)

Diese Verknüpfung ist beim Zinn relativ selten anzutreffen und wurde bisher nur in $[PhS(O)O]_2Sn[Fe(CO)_2(h\text{-}C_5H_5)]_2$ [19] und $Sn[O(O)SR]_4$ (R = Ph, p-Tolyl) [42] nachgewiesen. Im FIR-Bereich beobachtet man ν(Sn-M) bei etwa 170 cm^{-1} [43].

Wertvolle Hinweise liefern auch die Absorptionen n [ν(C-C)] zwischen 1400 - 1500 cm^{-1} und f [γ(CH)] zwischen 700 - 800 cm^{-1} nach Whiffen[44]. Hier ist eine Unterscheidung zwischen den verschieden gebundenen Aromatenresten möglich, und zwar absorbieren die an das Zinn gebundenen Phenylreste bei niedrigeren Frequenzen als diejenigen am Schwefel.

Die IR-Spektren der Diinsertionsprodukte (1b, 1c) unterscheiden sich lediglich durch die Bandenbreite der $\nu(SO_2)$-Frequenzen zwischen 1000 - 900 cm^{-1} und sind typisch für eine O,O'-Verknüpfung (vgl. Abb. 4). Gestützt durch die chemischen Eigenschaften liegt hier wahrscheinlich Polymer (1b)- Monomer (1c)-Isomerie vor.

Die Triinsertionsprodukte 1d und 2c zeigen wie 1b, 1c eine Sulfinato-O,O'-Verknüpfung. Da die Spaltung der Zinn-Metall-Bindung aus den gleichen Gründen wie oben erläutert ausgeschlossen ist,

muß eine Einschiebung in die drei Zinn-Phenyl-Bindungen stattfinden. Daher ist die typische ν(C-C)/Sn-Absorption bei 1432 cm^{-1} nicht mehr zu sehen (vgl. Tab. 3), während die γ(CH)/Sn-Absorption bei 730 cm^{-1} nur sehr schwach zu erkennen ist. Dem Zinn käme somit die seltene Koordinationszahl sieben zu.

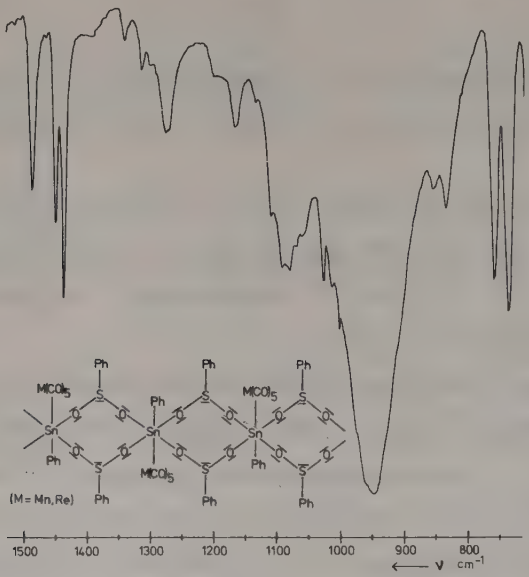


Abbildung 4. Ausschnitt aus dem IR-Spektrum (1500 - 700 cm^{-1}; fest, KBr) von $[(PhSO_2)_2PhSnMn(CO)_5]_n$ [1b]

2.3.2. Methylverbindungen

Aus den völlig verschiedenen Frequenzlagen und Intensitäten der IR-Spektren von 3a und 4a (vgl. Tab. 5) ersieht man sofort, daß hier keine Verwandtschaft der Reaktionsprodukte vorliegt. Die relativ kurzwellige $\nu_{as}(SnC_3)$ bei 550 cm^{-1} in 3a deutet auf eine planare oder pseudoplanare Trimethylzinn-Gruppe hin. Die Insertion

Tab. 4: ν(C-O)-Frequenzen von 1, 1c, 1d, 2, 2a, 2b, (in cm^{-1}) (Lösung in $CHCl_3$)

Verb.	A_1(e)	E	A_1(a)
1	2096 st	2006 sst	2006 sst
1c	2120 m-st	2038 sst	1960 s,b
1d	2116 m	2038 sst	1948 s,b
2	2120 s-m	2050 s	2015 sst
2a	2142 s	2078 sch	2042 st
2b	2140 s	2075 sch	2040 sch

ist also nur unter Spaltung der Zinn-Mangan-Bindung möglich. Dementsprechend findet man kurzwellige ν(S-O)-Frequenzen bei 1225 und 1040 cm^{-1}, während die ν(Sn-Mn)-Absorption um 170 cm^{-1} fehlt. Unerwartet ist jedoch die Anwesenheit längerwelliger ν(S-O)-Absorptionen bei 1010 und 975 cm^{-1} (vgl. Tab. 5). Vermutlich liegen hier $SnS(O)_2Mn$- und SnS(O)O-Mn-Verknüpfung nebeneinander vor. Genauere Aussagen über die Konstitution der Verbindung können nicht getroffen werden.

Das IR-Spektrum des Rheniumderivats 4a ist dagegen leicht zuzuordnen, da es mit den Einschiebungsprodukten von Tetramethylzinn[28] und Hexamethyldizinn[22] vergleichbar ist. Danach kann eine Sulfinato-O,O'-Verknüpfung ($\nu_{as}(SO_2)$= 990 cm^{-1}; $\nu_s(SO_2)$= 924 cm^{-1}) als gesichert gelten. Im ν(Sn-C)-Bereich lassen sich $\nu_{as}(SnMe_2)$ bei 538 cm^{-1} und $\nu_s(SnMe_2)$ bei 512 cm^{-1} deutlich unterscheiden und weisen auf eine gewinkelte Anordnung der Me_2Sn-Einheit (vgl. Kap. 2.3.3.). Es findet wie bei den Phenylderivaten ausschließlich Einschiebung in die Sn-C-Bindung statt.

Tab. 5: ν(C-O)-Bereich (Lösung, $CHCl_3$) und wichtige Gruppenfrequenzen (fest, KBr; *FIR) von 3a und 4a (in cm^{-1})

3a	4a	Zuordnung
2142 s	2140 sch	ν(C-O)
2106 s-m	2130 s	
2075 sch	2070 sch	
2010 sst		
1225 m		ν(S=O)
1010 st,br		
975 st,br	990 st,br	$\nu(SO_2)$
	924 m-st	
550 m*		$\nu_a(SnMe_3)$
	538 st*	$\nu_a(SnMe_2)$
521 s*	520 sch*	$\delta(SO_2)$
	510 m-st*	$\nu_s(SnMe_2)$
510 s*		$\nu_s(SnMe_3)$
	170 sch*	ν(Sn-Re)

2.3.3. ^{1}H-NMR-Spektrum

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 4a zeigt erwartungsgemäß zwei Singuletts bei 2,38 und 0,83 ppm. Das Resonanzsignal bei 2,38 ppm entspricht einer CH_3-S-Gruppierung, also einer Einschiebung in die Zinn-Methyl-Bindung. Das $(CH_3)_2$Sn-Signal bei 0,83 ppm (vgl. Abb. 5) ist symmetrisch von zwei Dubletts umgeben, die durch Kopplung mit den aktiven Isotopen ^{117}Sn (7,6 %) und ^{119}Sn (8,6 %) (I = 1/2) entstehen, und ist gegenüber dem Ausgangsprodukt nach tieferem Feld (vgl. Tab.6) verschoben. Die Kopplungskonstanten $^2J(^{119}Sn-^1H)$

Tab. 6: ^{1}H-NMR-Daten (80 MHz) von 4, 4a und 8, 8a,b (in $CDCl_3$-Lösung, int. TMS-Standard)

Verb.	$\delta(CH_3S)$[a] [ppm]	$\delta(CH_3Sn)$[a] [ppm]	$^2J(^{119}Sn-^1H)$ [Hz]	$^2J(^{117}Sn-^1H)$ [Hz]
4[b]	-	0,58	46,7	44,7
4a[c]	2,38 (1)	0,83 (2)	48,6	46,8
8	-	0,86	36,2	34,9
8a	2,43 (1)	1,41 (1)	ca. 27[d]	
8b	2,56	-		

a) in Klammern relative Intensität

b) Nach Lit.[6]

c) Lösung, [D_4]Methanol; TMS-Standard (90 MHz)

d) Nicht aufgelöst

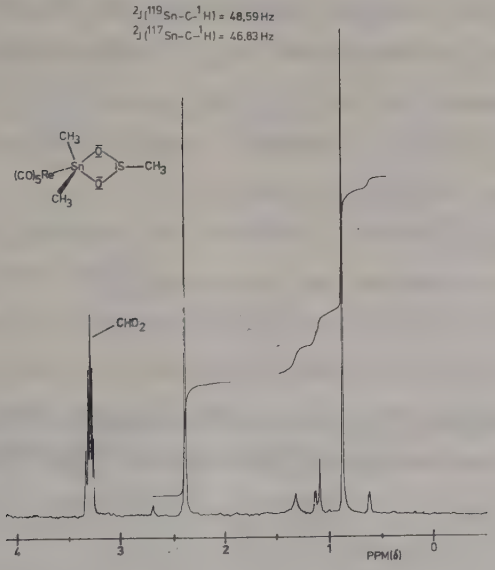


Abb. 5. ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz) von $(MeSO_2)Me_2SnRe(CO)_5$ [4a] (Lösung in [D_4]Methanol)

und $^2J(^{117}Sn-^1H)$ betragen 48,6 und 46,8 Hz und sprechen für eine Aufweitung des Bindungswinkels der Me_2Sn-Gruppe in 4a im Vergleich zu $Me_2Sn[Re(CO)_5]_2$ [8] und damit für eine Zunahme des s-Bindungsanteils der Sn-C-Bindung (22 %) gegenüber 8 (17 %)[46,47]. Die Zuordnung des zweiten Peaks bei 1,06 ppm mit etwa siebenmal kleinerer Intensität ist unklar. Die Tieftemperaturmessungen (-35 bis +20°C) in flüssigem SO_2 als Lösungsmittel zeigen, daß es sich hier nicht um ein Konformeren-Gleichgewicht handelt[37]. Es ist nicht auszuschließen, daß als Nebenreaktion auch eine Einschiebung in die Sn-Re-Bindung stattfindet.

2.3.4. Massenspektrum

Die Interpretation der Fragmentierung von Zinn-Übergangsmetall-Komplexen ist wegen der Vielzahl der natürlichen Isotope erschwert. Stobart[11] gelang es, bei einigen Verbindungen aus den Massenspektren die Dissoziationsenergie der Sn-Mn- und Sn-Re-Bindung zu bestimmen. Die Massenspektren von 3, 4, 2a, 3a, 4a sind aufgenommen und ausführlich beschrieben worden[37], so daß hier nur die wichtigsten Ergebnisse skizziert werden sollen.

In allen Zinn-Mangan-Verbindungen erscheint die bekannte Isotopenverteilung des Zinns, da Mangan nur das Isotop $^{55}_{25}Mn$ enthält. Rhenium besteht aus den beiden Isotopen $^{185}_{75}Re$ (37,07 %) und $^{187}_{75}Re$ (62,93 %), daher liefern Dirheniumverbindungen ein typisches "Triplett" mit den Massen 370, 372 und 374. Berücksichtigt man nur die häufigsten Isotopen des Zinns $^{118}_{50}Sn$ (24,03 %) und $^{120}_{50}Sn$ (32,85 %), so erhält man für Zinn-Rhenium-Verbindungen ein ganz ähnliches Muster mit den Massen 303, 305 und 307.

Das Massenspektrum von 2a weist als höchsten Peak

$[Ph_3SnRe(CO)_5SO_2]^{+\cdot}$ (m/e 742 bez. auf ^{187}Re und ^{120}Sn) auf (vgl. Abb. 6), da bei der Einlaßtemperatur von 170°C bereits 1 Mol SO_2 abgespalten wird wie die DTA/TG-Messung ergeben hat. Das zweite SO_2-Molekül ist dagegen sehr fest gebunden und liefert zahlreiche schwefelhaltige Fragmente mit niedrigen Massen, z.B. $PhSO_2^{+\cdot}$, was auf eine Insertion in die Zinn-Phenyl-Bindung hinweist.

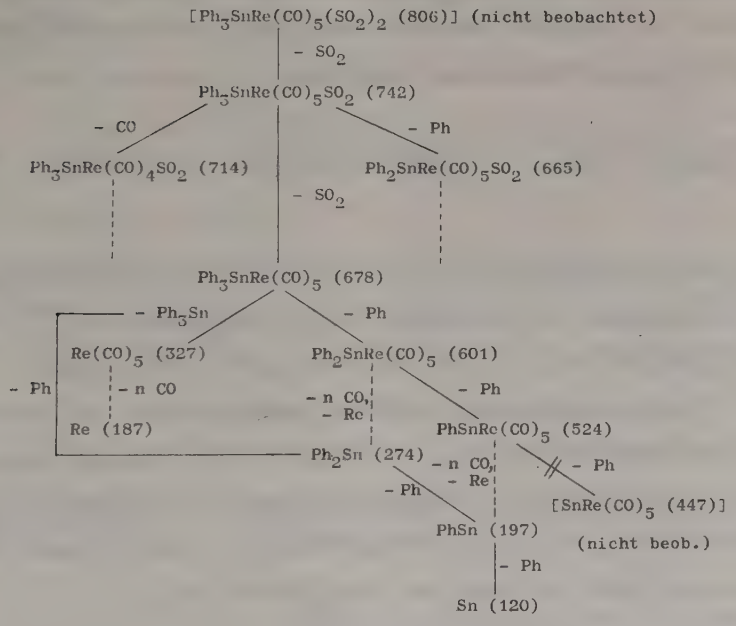


Abbildung 6. Fragmentierungsschema von $[PhS(O)O]_2PhSnRe(CO)_5$ [2a] (mit ^{187}Re und ^{120}Sn, Ionenladungen weggelassen)

Der Abbau der Trimethylzinnderivate 3 und 4 beginnt dagegen stets mit der Abspaltung einer Methylgruppe[11], die besonders bei 4 begünstigt ist. Wegen der schwächeren Sn-M-Bindung wird die direkte Dissoziation von 3 erleichtert wie der intensive Me_3Sn^+ -

Peak beweist. Die höhere Stabilität der Sn-Re-Bindung zeigt sich in der Bildung zahlreicher Dimetall-Fragmente, besonders von $CH_2SnRe(CO)_n$-Einheiten. Die Massenspektren der Reaktionsprodukte 3a und 4a zeigen keine einfache Beziehung zu den Muttersubstanzen 3 und 4. Offenbar treten wegen der höheren Einlaßtemperatur sekundäre Reaktionen auf, die das erwartete Spektrum verfälschen. Im Massenspektrum von 3a sind keine höheren schwefelhaltigen Ionen zu beobachten, da das schwach gebundene SO_2 sehr leicht abgegeben wird. Der höchste Peak (m/e 540) zeigt, daß eine Disproportionierung zu 7 stattgefunden haben muß.

$$2\ Me_3SnMn(CO)_5 \longrightarrow \underset{7}{Me_2Sn[Mn(CO)_5]_2} \quad (+\ Me_4Sn?) \qquad (4)$$

Auch das Massenspektrum von 4a zeigt die bevorzugte Abspaltung einer Methylgruppe (CH_3-S-Gruppe) aus dem Molekülion $[M]^{+\cdot}$, so daß $[(SO_2)Me_2SnRe(CO)_5]^{+\cdot}$ (m/e 541) als intensivster Peak scheint. Überraschenderweise wird das Massenspektrum von der Fragmentierungsreihe des $Re_2(CO)_{10}$ überlagert. Eine Verunreinigung ist dabei ausgeschlossen. Offenbar wird durch die höhere Einlaßtemperatur (70°C) die Sn-Re-Bindung gespalten, und es kommt zur Rekombination unter Bildung von stabilem $Re_2(CO)_{10}$:

$$2\ (MeSO_2)Me_2SnRe(CO)_5^{+\cdot} \longrightarrow 2\ (MeSO_2)Me_2Sn^+ + 2\ Re(CO)_5^{\cdot} \longrightarrow Re_2(CO)_{10} \qquad (5)$$

Die dabei entstehende Zinnkomponente $(MeSO_2)Me_2Sn^+$ (m/e 229) liefert einen weiteren Beweis für die SO_2-Einschiebung in die Sn-C-Bindung.

3. Das Verhalten von Diorganozinn-bis(pentacarbonylmangan und -rhenium)-Komplexen gegenüber flüssigem SO_2

3.1. Diphenylzinn-bis(pentacarbonylmangan und -rhenium)[45)]

Das Manganderivat 5 erweist sich als sehr reaktionsträge und zeigt trotz zweitägiger Reaktionszeit bei 20°C keinerlei Reaktion. Diese auffallende Stabilität zeigt sich auch bei einem anderen Diphenylzinnderivat, $Ph_2Sn[W(CO)_3Cp]_2$ [12], das in Kap. 4.1. besprochen wird.

Erst unter energischen Bedingungen (60°C/96 h) nimmt 5 3 Mol SO_2 unter Bildung von hellgelbem, löslichem $Ph_2Sn[Mn(CO)_5]_2 \cdot 3\ SO_2$ [5a] auf. Außerdem wurde in geringen Mengen ein schwerlösliches, gelbes Nebenprodukt isoliert, das weder Phenylreste (IR-Spektrum) noch Zinn (Massenspektrum) enthält. Möglicherweise entsteht das SO_2-Addukt eines Mangancarbonyl-Clusters[41,48)], z.B. $Mn_4(CO)_{11} \cdot SO_2$ (MS: m/e 528 $[Mn_4(CO)_{11}]^{+\cdot}$; IR: ν(S-O): 1260 und 1050 cm^{-1}).

$Ph_2Sn[M(CO)_5]_2$

- $-25 < T < 20°C$ → Keine Reaktion (M = Mn) (6)
- $-25 < T < 60°C$, 2 SO_2 → $[PhS(O)O]_2Sn[M(CO)_5]_2$ (M = Re, 6a) (7)
- $60°C$, 3 SO_2 → $Ph_2Sn[M(CO)_5]_2 \cdot 3\ SO_2$ (M = Mn, 5a) (8)

Im Gegensatz zu 5 erfolgt beim Rheniumderivat 6 unabhängig von den Reaktionsbedingungen ($-25 < T < 60°C$) stets eine Diinsertion in die Zinn-Phenyl-Bindung (vgl. Tab. 7).

3.2. Dimethylzinn-bis(pentacarbonylmangan und -rhenium)[45)]

Setzt man die Rheniumverbindung 8 bei -25 bis 60°C mit flüssigem

Tab. 7: Umsetzungen von Diorganozinn-bis(pentacarbonylmangan und -rhenium) in flüssigem Schwefeldioxid (M = $Mn(CO)_5$; M* = $Re(CO)_5$) (Reaktionszeit 24 h)

Edukt	Temp. (°C)	Produkte		Farbe Lösl.[d]	Ausb. (%)	Schmp. (°C)
5	20[a]	keine Reaktion				
	60[b]	$Ph_2Sn[M]_2 \cdot 3\ SO_2$	5a	hellg., +	93	220
6	-25	$[PhS(O)O]_2Sn[M^*]_2$	6a	farbl., -	60	136
	20	6a		farbl., -	100	136
	60	6a		farbl., -	100	136
7	-25	s.Text[c]		-	-	-
8	-25	$(MeSO_2)MeSn[M^*]_2$	8a	farbl., +	80	125
	20	$[MeS(O)O]_2Sn[M^*]_2$	8b	farbl., +	95	132
	60	8b		farbl., +	100	132

[a] Reaktionszeit: 48 h; [b] Reaktionszeit: 96 h

[c] Zersetzung

[d] Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (+ löslich, - unlöslich)

Schwefeldioxid um, erhält man Mono- oder Disulfinate als Reaktionsprodukte:

$$Me_2Sn[Re(CO)_5]_2 \xrightarrow[1\ SO_2]{-25\,^\circ C} (MeSO_2)MeSn[Re(CO)_5]_2 \quad \underline{8a} \qquad (9)$$

$$Me_2Sn[Re(CO)_5]_2 \xrightarrow[2\ SO_2]{20 < T < 60\,^\circ C} [MeS(O)O]_2Sn[Re(CO)_5]_2 \quad \underline{8b} \qquad (10)$$

8a und 8b sind nur mäßig in chlorierten Lösungsmitteln löslich und können daher leicht abgetrennt werden. In beiden Fällen

findet die Insertion in die Sn-C-Bindung statt. Die Strukturen von 8a,b lassen sich mit Hilfe der IR- und ^{1}H-NMR-Spektren leicht identifizieren. Dies gilt allerdings nicht für das Manganderivat 7, das selbst bei -25°C eine Oxidation bzw. Zersetzung erleidet. Als Nebenprodukte erhält man schwerlösliche Sulfate [$\nu_a(SO_4)$ = 1100 cm^{-1}] durch Oxidation der SO_2-Brückenfunktion. Die Reaktionsprodukte zeigen große Ähnlichkeit mit denen von 3 (vgl. S. 12). Wie dort wurden auch hier bei 20 bis 60°C drei verschiedene Produkte mit wechselnder Zusammensetzung festgestellt, so daß eine Identifizierung nicht möglich war.

3.3. Spektren und Bindungsfragen

3.3.1. IR-Spektren

In den IR-Spektren der Reaktionsprodukte 5a, 6a und 8b sind keine charakteristischen Zinn-Phenyl- bzw. Zinn-Methyl-Absorptionen mehr vorhanden (vgl. Tab. 8), was auf eine Diinsertion in die Sn-C-Bindungen hindeutet. 6a und 8b zeigen im ν(S-O)-Bereich ein fast identisches Absorptionsmuster, nämlich vier intensive Banden bei 1093, 1034, 906 und 857 cm^{-1}, die mit denen von 1a und 2a vergleichbar sind (s. Abb. 1). Wie dort liegen auch hier mit großer Wahrscheinlichkeit Sulfinato-O-Komplexe vor. Im FIR-Bereich ist die ν(Sn-Re) noch zu erkennen (bei 165 cm^{-1}), jedoch sehr intensitätsschwach . Einen nützlichen Hinweis bietet aber das Diinsertionsprodukt 8b, das mit Hilfe des ^{1}H-NMR-Spektrums untersucht werden kann und somit für einen Strukturvergleich zur Verfügung steht. Lage und Frequenzdifferenz der ν(S-O)-Absorptionen bei 8a zeigen wiederum eine Sulfinato-O-Verknüpfung an.

Tab. 8: Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) der Reaktionsprodukte von 5, 6 und 8 (fest, KBr; *FIR-Bereich)

5a	6a	8a	8b	Zuordnung
1480 s	1480 s			ν(C-C)
1448 m	1447 m			ν(C-C)/S
1204 m-st				ν(S=O)
1097 m-st	1093 m-st		1095 st	
1050 st	1034 st	1040 st,br	1027 st	
950 st,br	906 m-st			ν(SO_2)
	857 st,br	887 st	893 m-st	ν(S-O-Sn)
			854 st	
755 m	752 m-st			γ(CH)/S
584 m-st*	- a)	- a)	- a)	δ(SO_2)
- b)	165 s,b*	185 st,br*	200 st,br*	ν(Sn-Re)

a) Durch δ(Re-CO) verdeckt

b) schlechte Auflösung

Die Bandenverdoppelung durch Kopplung wird beim Übergang vom Mono- zum Diinsertionsprodukt besonders deutlich. Die Absorption bei 940 cm^{-1} dürfte eher einer Methyl-Schwefel-Deformationsschwingung (ρ CH_3) zuzuordnen sein[26].

3.3.2. ^{1}H-NMR-Spektren

Die ^{1}H-NMR-Daten von 8, 8a und 8b sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Man beobachtet für das Diinsertionsprodukt 8b nur ein

Singulett bei 2,56 ppm, das der CH_3-S-Gruppe entspricht. Damit ist bewiesen, daß nur eine Insertion in die Zinn-Methyl-Bindung stattfindet. Daß das auch bei 8a der Fall ist, zeigen zwei Singuletts bei 2,43 und 1,41 ppm im Verhältnis 1 : 1, die der CH_3-S- bzw. CH_3-Sn-Gruppe entsprechen. Die ausgeprägte Tieffeldverschiebung der CH_3-Sn-Protonen im Vergleich mit 4a (vgl. Tab. 6) ist vermutlich auf den induktiven Effekt zurückzuführen.

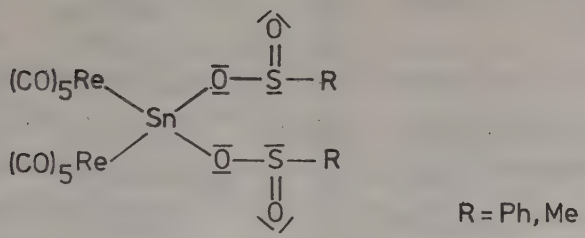


Abbildung 7. Strukturmodell von $[RS(O)O]_2Sn[Re(CO)_5]_2$ [6a, 8b]

4. Das Verhalten von Tricarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triorganylstannyl)chrom, -molybdän und -wolfram gegenüber flüssigem SO_2

Alle bisherigen Untersuchungen von organozinnsubstituierten Metallcarbonylderivaten $R_nSn[M(CO)_5]_{4-n}$ (n = 2, 3) haben gezeigt, daß die Reaktionsrichtung sowohl vom Organorest als auch vom Metall abhängt. Im folgenden soll das Verhalten von Organozinnderivaten der VIa-Metalle, $R_3SnM(CO)_3Cp$ (R = Ph, Me; M = Cr, Mo, W) und $Ph_2Sn[W(CO)_3Cp]_2$, untersucht werden. Hier sollte eine Analogie zu den Eisenverbindungen $R_3SnFe(CO)_2Cp$ und $R_2Sn[Fe(CO)_2Cp]_2$ [19] zu erwarten sein.

4.1. Tricarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triphenylstannyl)chrom, -molybdän und-wolfram[49]

Ähnlich wie die entsprechende Eisenverbindung[19] reagiert Ph_3Sn-$M(CO)_3Cp$ (M = Mo, W; 10, 11) erst bei 25°C mit SO_2 zum Diinsertionsprodukt 10a und 11a in hoher Ausbeute (Tab. 9)

$$\underset{10,\ 11}{Ph_3SnM(CO)_3Cp} + 2\ SO_2 \xrightarrow{25°C} \underset{10a,\ 11a}{Ph_3SnM(CO)_3Cp \cdot 2\ SO_2} \qquad (11)$$

Die gelbgrünen bzw. dunkelgelben, luftstabilen Feststoffe 10a, 11a sind in organischen Solvenzien schwerlöslich und können daher von nicht umgesetztem 10, 11 durch wiederholtes Waschen mit kleinen Mengen Ether abgetrennt werden. Bei höheren Temperaturen verläuft die Umsetzung unkontrolliert. Auffallend ist die fehlende Reaktionsfähigkeit des Chromderivates 9, das selbst nach 2 Tagen nicht mit SO_2 reagiert. Dieses Verhalten wurde auch bei anderen elektrophilen Reaktionen beobachtet und ist nach Literaturangaben[13-14] auf sterische Gründe zurückzuführen. Im Gegensatz zu $Ph_2Sn[Fe(CO)_2Cp]_2$ erweist sich die Diphenylzinnverbindung 12 als sehr reaktionsträge und setzt sich selbst bei 60°C nicht mit SO_2 um. Vom Chrom über Mangan zum Eisen ist eine deutliche Aktivierung der Sn-C-Bindung zu beobachten.

4.2. Tricarbonyl(h-cyclopentadienyl)(trimethylstannyl) molybdän und -wolfram[49]

Wie 3 und 4 reagiert $Me_3SnM(CO)_3Cp$ (M = Mo,W; 13, 14) bereits bei -25°C rasch und quantitativ zum Monoinsertionsprodukt 13a, 14a. Bei Raumtemperatur erhält man Produkte der Zusammensetzung $Me_3SnM(CO)_3Cp \cdot 2\ SO_2$ (M = Mo, W; 13b, 14b) wie Elementaranalyse,

Tab. 9: Umsetzungen von Tricarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triorganylstannyl)chrom, -molybdän und -wolfram in flüssigem SO_2 (M = $Mo(CO)_3Cp$; M* = $W(CO)_3Cp$) (Reaktionszeit: 24 h)

Edukt	Temp. (°C)	Produkte		Farbe, Lösl.[b]	Ausb. (%)	Schmp. (°C)
9	25[a]	keine Reaktion				
10	25	$(PhSO_2)_2PhSnM$	10a	gelbgrün, -	85	120
11	25	$(PhSO_2)_2PhSnM^*$	11a	dkl.gelb, -	78	135
12	60	keine Reaktion				
13	-25	Me_3SnSO_2M	13a	schwarz , -	100	186
	25	$Me_3Sn(SO_2)_2M$	13b	schwarz , +	95	98
14	-25	$Me_3SnSO_2M^*$	14a	dkl.gelb, -	96	165
	25	$Me_3Sn(SO_2)_2M^*$	14b	gelbbraun, +	90	105

[a] Reaktionszeit: 48 h

[b] Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (+ löslich, - unlöslich)

osmometrische Molmassebestimmungen und Massenspektren ergeben haben. Merkwürdigerweise sind die IR- und ^{1}H-NMR-Spektren von 13b, 14b und 13a, 14a praktisch identisch.

$Me_3SnM(CO)_3Cp$ (M = Mo, 13; M = W, 14)

$\xrightarrow[1\ SO_2]{-25°C}$ $Me_3SnM(CO)_3Cp \cdot 1\ SO_2$ (12) — 13a, 14a

$\xrightarrow[2\ SO_2]{25°C}$ $Me_3SnM(CO)_3Cp \cdot 2\ SO_2$ (13) — 13b, 14b

13b und 14b unterscheiden sich von 13a, 14a nur durch die bessere Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln.

4.3. Spektren und Bindungsfragen

4.3.1. IR-Spektren[49)]

Das IR-Spektrum von 10a, 11a ist im ν(S-O)-Bereich mit $Ph_3SnFe(CO)_2Cp \cdot 2\ SO_2$[19)] vergleichbar und weist mehrere wenig charakteristische Absorptionen auf. Vermutlich liegen Sulfinato-O- und -O,O'-Verknüpfung nebeneinander vor. Die typischen Absorptionen n (ν(C-C)/Sn) bei 1400 - 1500 cm^{-1}, die bisher wertvolle Hinweise lieferten (vgl. S. 17), können bei dieser Verbindungsklasse nicht zur Strukturaufklärung herangezogen werden, da sie durch die C_5H_5-Ringschwingungen überlagert werden[60)]. Die Insertion in die Zinn-Phenyl-Bindung kann jedoch durch die Aufspaltung der ν(Sn-Ph)-Absorptionen zwischen 200 und 300 cm^{-1} angenommen werden[49)]. Andererseits könnte aus dem Fehlen der ν(Sn-M) auf eine Spaltung der Zinn-Metall-Bindung geschlossen werden. Genauere Aussagen können hier nicht getroffen werden, da die ν(Sn-M) oft sehr intensitätsschwach ist und für die oben erwähnte Eisenverbindung keine FIR-Daten bekannt sind.

In Tabelle 10 sind die ν(C-O)-Frequenzen der Ausgangsprodukte und Reaktionsprodukte zusammengestellt. Die langwellige Verschiebung der ν(C-O)-Frequenzen von 13, 14 gegenüber den Phenylverbindungen 10, 11 ist auf die geringere π-Akzeptorwirkung der Me_3Sn-Gruppe zurückzuführen. Wie zu erwarten (vgl. S. 15) zeigen alle Reaktionsprodukte kurzwellige Verschiebungen der ν(C-O)-Frequenzen gegenüber den jeweiligen Ausgangsprodukten, allerdings sind die niederfrequenten Absorptionen (A' + A'') nicht mehr aufgelöst[62)] oder fallen sogar bei den Methylverbindungen (vgl. Abb. 8) zusammen. Der Grund ist noch unbekannt[6)]. Auffallend ist die ausgeprägte kurzwellige Verschiebung von etwa 60 cm^{-1} bei den

Tab. 10: ν(C-O)-Frequenzen (in cm^{-1}) von 10, 10a, 11, 11a, 13, 13a, b und 14, 14a, b (Lösung, $CHCl_3$)

Verb.	A'	A'	A''
10	2007 sst	1938 m-st	1914 st
10a	2035 sst	1972 sch	1954 sst
11	2003 sst	1929 m-st	1902 sst
11a	2032 sst	1965 sch	1943 sst
13	1998 sst	1923 m-st	1891 sst
13a	2058 st	1986 sst	1986 sst
13b	2058 st	1986 sst	1986 sst
14	1992 sst	1913 st	1886 sst
14a	2052 st	1972 sst	1972 sst
14b	2052 st	1973 sst	1973 sst

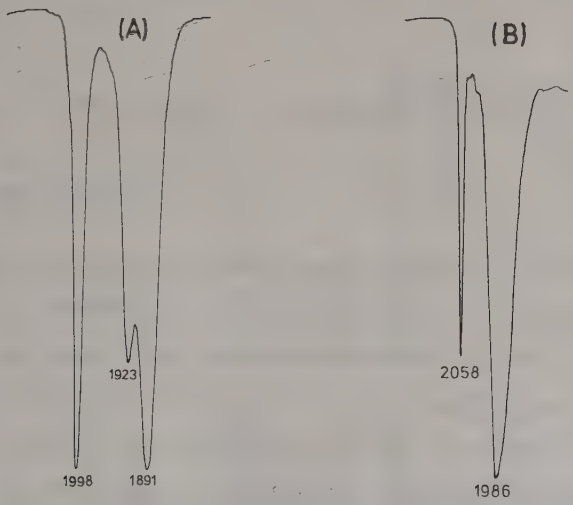
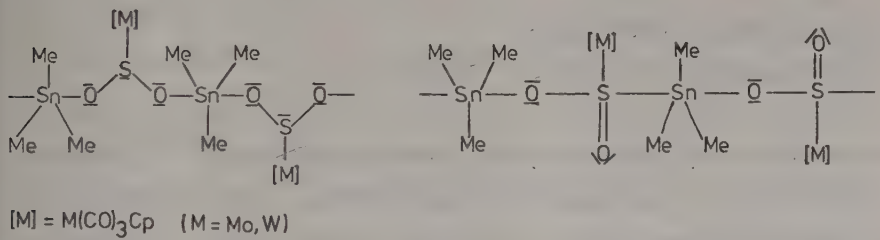


Abb. 8. ν(C-O)-Absorptionsbanden (in cm^{-1}) von $Me_3SnMo(CO)_3Cp$ (A) und $Me_3SnSO_2Mo(CO)_3Cp$ (B) (Lösung, $CHCl_3$)

Tab. 11: Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) der Reaktionsprodukte von 10, 11 13 und 14 (fest, KBr; *FIR-Bereich, Polyethylen-Preßling)

10a	11a	13a	13b	14a	14b	Zuordnung
1115 m,br 1100 sch	1090 m,br	1165 m-st	1160 m	1167 m	1165 m-st	ν(S=O)
		1010 m-st	1012 m-st	1018 m-st	1015 m-st	$\nu(SO_2)$
955 st,br	945 st,br	964 st,br	960 m-st	967 st,br	965 st	
844 st,br	848 st,br					ν(S-O-Sn)
758 m	755 m-st					γ(CH)/Ph-S
735 m-st	735 m-st					γ(CH)/Ph-Sn
		552 m-st*	555 m*	551 st*	553 st*	$\nu_{as}(SnC_3)$
553 st*	542 st*	535 st*	538 st*	529 st*	532 st*	$\delta(SO_2)$?
		-	-	-	-	$\nu_s(SnC_3)$

Insertionsprodukten 13a, 14a bzw. 13b, 14b, da das SO_2-Molekül direkt an das Metall gebunden ist. Zwischen 1200 und 900 cm^{-1} beobachtet man drei intensive Banden mit überwiegendem ν(S-O)-Charakter. Die Absorptionen bei 1018 und 835 cm^{-1} sind nach Davidson[60] den h-C_5H_5-Ringdeformationsschwingungen zuzuordnen. Im Bereich der $\nu(SnC_3)$-Valenzschwingungen ist nur eine Absorption bei 550 cm^{-1} zu erkennen, was auf eine planare Anordnung der Trimethylzinn-Gruppen hinweist. Zusammen mit dem Löslichkeitsverhalten von 13a und 14a ergibt sich eine Verknüpfung über MSO_2^--Brücken als mögliche Struktur:



[M] = $M(CO)_3Cp$ (M = Mo, W)

Abbildung 9. Strukturmodell von $Me_3Sn(SO_2)M(CO)_3Cp$ (M = Mo, W)

4.3.2. ^{1}H-NMR-Spektren

Die ^{1}H-NMR-Spektren sowohl der Ausgangsprodukte (13, 14) als auch der Reaktionsprodukte (vgl. Tab. 12) zeigen übereinstimmend zwei Singuletts im erwarteten Intensitätsverhältnis, die den C_5H_5- und $(CH_3)_3Sn$-Gruppen entsprechen. Im Unterschied zu $Me_3SnRe(CO)_5$ (vgl. S. 14) wird hier ausschließlich die Zinn-Metall-Bindung gespalten. Die Zunahme der Zinn-Methyl-Kopplungskonstanten weist auf eine Erhöhung des s-Charakters der Sn-C-Bindungen und die

Tab. 12: ^{1}H-NMR-Daten (80 MHz) von 13, 13a, b und 14, 14a, b (Lösung in [D_4]Methanol, TMS-Standard)

Verb.	$\delta(C_5H_5)$ [ppm]	$\delta(CH_3)$ [ppm]	$^2J(^{119}Sn-^1H)$ [Hz]	$^2J(^{117}Sn-^1H)$ [Hz]	s-Anteil[c] der Sn-C-Bindung [%]
13	5,37 s	0,44 s	50,3	48,1	23
13a	5,80 s	0,58 s	68,9	65,9	32
13b[a]	5,71 s	0,65 s	61,3[b]		
14	5,47 s	0,43 s	50,1	48,1	23
14a	5,92 s	0,58 s	68,2	65,2	32
14b	5,92 s	0,59 s	68,7	65,7	32

[a] Lösung, $CDCl_3$, TMS-Standard
[b] Nicht aufgelöst; [c] Nach Lit.[46].

damit verbundene Aufweitung des C-Sn-C-Winkels hin[46,52]. Die Korrelation der Kopplungskonstanten ergibt in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum das Vorliegen planarer, sp^2-hybridisierter Me_3Sn-Einheiten mit fünffach koordiniertem Zinn (vgl. Abb. 9).

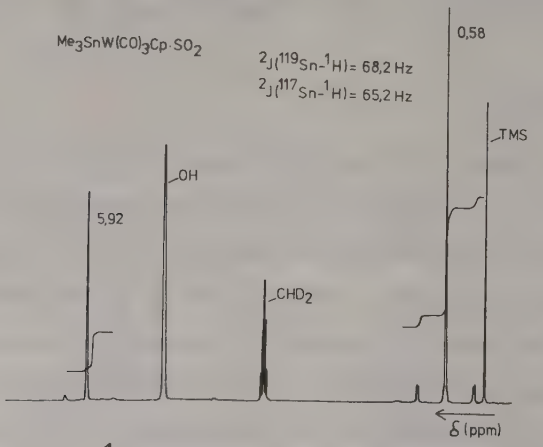


Abbildung 10. ^{1}H-NMR-Spektrum von $Me_3SnSO_2W(CO_3)Cp$ [14a]

5. Phosphansubstituierte Derivate des Molybdäns, $R_3SnMo(CO)_2(L)Cp$ ($R = Ph, Me$; $L = PPh_3, P(OPh)_3$)

Der bisher beobachtete Verlauf der elektrophilen Substitution an Organozinn-Übergangsmetall-Komplexen der VI., VII. und VIII. Nebengruppe vom Typ $R_3SnM(CO)_3Cp$, $R_3SnM(CO)_5$ bzw. $R_3SnM(CO)_2Cp$ stimmt im wesentlichen mit früheren Untersuchungen überein. Danach wird in Arylverbindungen bevorzugt die Sn-C-Bindung, in Alkylverbindungen dagegen die Sn-M-Bindung gespalten. Eine Ausnahme wurde bisher nur bei Organozinn-Rhenium-Komplexen gefunden (vgl. S. 14, 26), bei denen die extrem stabile Sn-Re-Bindung erhalten bleibt[11]. Wie in Kap. 1.4 bereits erwähnt, sollten bei den unsubstituierten Komplexen die б-Donoreigenschaften der Me_3Sn-Gruppe und die π-Akzeptorwirkung der Ph_3Sn-Gruppe eine wichtige Rolle spielen. Ersetzt man jedoch die trans-ständige Carbonylgruppe durch stärkere б-Donoren, so führen diese zu einer verstärkten Rückbindung und Erhöhung der Ladungsdichte in der Organozinngruppe, und es sollte eine weitere Aktivierung der Sn-C-Bindung zu erwarten sein. Es ist also interessant zu untersuchen, ob diese Prognose aufgrund des elektronischen Effekts Gültigkeit besitzt. In den folgenden Kapiteln soll deshalb der Einfluß stärkerer б-Donoren (PPh_3, $P(OPh)_3$) auf das Verhalten der Komplexe gegen SO_2 geprüft werden.
Zur Darstellung der phosphansubstituierten Derivate 15-18 sind in der Literatur drei Methoden beschrieben.

Thermolyse[33]

$$Me_3SnMo(CO)_3Cp + PPh_3 \xrightarrow{160°C} Me_3SnMo(CO)_2PPh_3Cp + CO \quad (14)$$

16

Photochemische Substitution[53,54)]

$$Me_3SnMo(CO)_3Cp + P(OPh)_3 \xrightarrow{h\nu} \underset{\underline{18}}{Me_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp} + CO \quad (15)$$

Doppelte Umsetzung[33,34,55)]

$$R_3SnCl + Na[CpM(CO)_2PR'_3] \xrightarrow{THF} R_3SnM(CO)_2(PR'_3)Cp + NaCl \quad (16)$$

R = Ph, Me; R' = Ph, Me, OPh, OMe u.a.

M = Mo, W

Die Umsetzungen nach Gl. 14 und 16 führen im allgemeinen zu sterisch einheitlichen Reaktionsprodukten (trans-Form), während bei der Photolyse zwei Isomere entstehen. Eine Ausnahme beobachtet King[53)] bei der Darstellung von 18, das nur durch photochemische Reaktion in reiner Form zu isolieren ist. Für weitere Untersuchungen werden in dieser Arbeit außer 16[33)] auch zum ersten Mal 15 und 17 durch thermische Reaktion dargestellt. 15 ist zwar bekannt, wurde aber durch doppelte Umsetzung erhalten[55)]. Bei der photochemischen Reaktion von 10 erhält man dagegen ein Isomerengemisch.

5.1. Darstellung von $Ph_3SnMo(CO)_2(L)Cp$ (L = PPh_3, $P(OPh)_3$)

5.1.1. Thermolyse

15 und 17 lassen sich leicht durch Umsetzung von 10 mit PPh_3 bzw. $P(OPh)_3$ im Verhältnis 1 : 1 in Diglyme-Lösung (160°C) gewinnen. Nach 12 h fällt 15 bereits in analysenreiner Form (Ausb. 90 %) als farbloses Pulver aus, dessen spektroskopische und physikalische Daten mit dem früheren Ergebnis[55)] gut übereinstimmen.

$$Ph_3SnMo(CO)_3Cp + L \xrightarrow[\text{Diglyme}]{160°C} Ph_3SnMo(CO)_2(L)Cp + CO \quad (17)$$

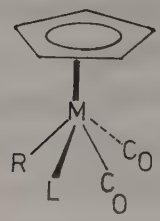
L = PPh_3, $P(OPh)_3$; 15, 17

Verkürzt man die Reaktionszeit auf 6 h, so beträgt die Ausbeute nur noch 55 %. Die Isolierung von 17 ist genauso problemlos, und es wird durch Säulenchromatographie (n-Hexan/THF 1:1) in reiner Form (hellgelbe Kristalle vom Schmp. 167°C) erhalten. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß das Ausgangsprodukt 10 wenig hydrolyseempfindlich und daher leicht zugänglich ist, was für die doppelte Umsetzung nicht zutrifft. Vielmehr muß man dort mit größerem Zeitaufwand mehrere sehr empfindliche Zwischenstufen isolieren. Die IR- und ^{1}H-NMR-Spektren deuten darauf hin, daß 15 und 17 als reine trans-Isomere vorliegen.

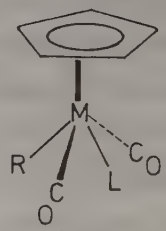
5.1.2. Photolyse

Durch Photolyse des Cyclopentadienyl-Komplexes 10 in Hexanlösung in Gegenwart von Triphenylphosphan erhält man ein Gemisch in 75%-iger Ausbeute. Die Ergebnisse der Elementaranalyse, Massen- und Schwingungsspektren schließen eine (partielle) Disubstitution oder Bildung von Zweikern-Komplexen aus.
Der ν(C-O)-Bereich zeigt ein mit dem unlöslichen Isomeren von $Me_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$ vergleichbares Absorptionsmuster[53]. Nähere Angaben fehlen jedoch. Für ein cis-trans-Isomerengemisch ist allerdings das Absorptionsmuster im ν(C-O)-Bereich ungewöhnlich. Ein Versuch, das Gemisch durch Säulenchromatographie zu trennen, blieb erfolglos. Erst beim Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/n-Hexan-Lösung (1 : 1) fällt ein gelber, kristalliner Niederschlag aus. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß es sich um trans-$PhMo(CO)_2(PPh_3)Cp$ handelt, das bereits von Nesmeyanov[61] beschrieben wurde.

5.2. IR- und NMR-Spektren der phosphansubstituierten Komplexe



cis



trans

Der Verbindungstyp $CpM(CO)_2LR$ (M = Cr, Mo, W) hat quadratisch-pyramidale Struktur, so daß cis-trans-Isomerie möglich ist. Als Untersuchungsmethoden dienen vor allem die Kernresonanz (^1H, ^{31}P, ^{13}C)- und IR-Spektroskopie[34,56,57]. Im ^1H-NMR-Spektrum sollte eine meßbare Kopplungskonstante zwischen Phosphor und den C_5H_5-Ringprotonen nur bei der trans-Form bestehen[33,34,53,56]. Allerdings sind auch Ausnahmen bekannt[57]. Kürzlich wurde auch das ^{13}C-NMR-Spektrum in die Diskussion einbezogen, da bei der cis-Form zwei Carbonylsignale, bei der trans-Form hingegen nur ein Signal zu erwarten ist[58]. Im IR-Spektrum lassen sich cis- und trans-Konfiguration aus dem Intensitätsverhältnis der ν(C-O)-Absorptionen unterscheiden, während die Frequenzlage fast gleich ist[59].

Die ν(C-O)-Frequenzen von 15-18 sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Daraus läßt sich erkennen, daß die ν(C-O)-Absorptionen gegenüber den unsubstituierten Verbindungen 10 und 13 wegen der stärkeren π-Rückbindung um ca. 100 cm^{-1} (L = PPh_3) bzw. 70 cm^{-1} (L = $P(OPh)_3$) langwellig verschoben sind. Das Absorptionsmuster der thermisch gewonnenen Verbindungen 15-17 weist eindeutig auf das trans-Isomere hin, da die langwellige Absorption intensiver

Tab. 13: ν(C-O)-Frequenzen (in cm^{-1}) von unsubstituierten, Phosphan- und Phosphit-Verbindungen (Lösung, $CHCl_3$)

Verbindung				
$Ph_3SnMo(CO)_3Cp$	10	2007 sst	1938 m-st	1914 st
$Ph_3SnMo(CO)_2PPh_3Cp$	15	1914 m	1842 sst	
$Me_3SnMo(CO)_3Cp$	13	1998 sst	1923 m-st	1891 sst
$Me_3SnMo(CO)_2PPh_3Cp$	16	1901 m	1828 sst	
$Ph_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$	17	1934 m	1867 sst	
$Me_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$	18	1920 m	1851 sst	

als die kurzwellige ist[59]. Das gilt auch für photochemisch gewonnenes 18. Die ^{1}H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 14) zeigen im C_5H_5-Bereich eine Hochfeldverschiebung, die durch die stärkere π-Rückbindung in den phosphansubstituierten Komplexen bewirkt wird. Die Kopplungskonstanten zwischen Phosphor und C_5H_5-Ringprotonen $J(^{31}P-^1H) < 1$Hz weisen auf das trans-Isomere hin.

Tab. 14: ^{1}H- und $^{31}P-\{^{1}H\}$ - NMR-Daten (80 MHz) von 10, 13, 15-18 (^{1}H: Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard; ^{31}P: Lsg. CH_2Cl_2, ext. H_3PO_4-Standard)

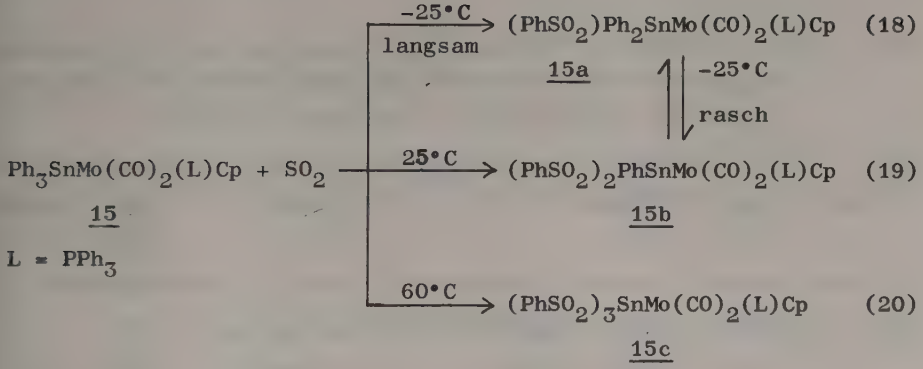
Verb.	$\delta(C_5H_5)$ [ppm]	$\delta(CH_3)$ [ppm]	$J(^{31}P\text{-}Cp)$ [Hz]	$\delta(^{31}P)$ [ppm]	$^{2}J(^{119,117}Sn\text{-}^{1}H)$ [Hz]	
10	5,30 s		-	-	-	-
15	4,83 d		0,98	70,22 s	-	-
13	5,37 s	0,44 s	-	-	50,3	48,1
16	4,79 d	0,38 s	0,78	73,53 s	46,2	44,4
17	4,59 d		0,73	88,86 s	-	-
18	4,58 d	0,24 s	0,73	83,54 s	47,6	45,4

6. Das Verhalten von Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triorganylstannyl)(triphenylphosphan)molybdän gegenüber flüssigem SO_2

6.1. Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triphenylstannyl)(triphenylphosphan)molybdän[50)]

Im Gegensatz zu 10 setzt sich 15 bereits bei -25°C nahezu vollständig unter Aufnahme von 1 und 2 Mol SO_2 um (vgl. Tab. 15). Da 15 bei -25°C nur langsam zum Monoinsertionsprodukt 15a reagiert, das jedoch rasch zum Diinsertionsprodukt 15b weiterreagiert, erhält man immer ein Gemisch von 15a und 15b im Verhältnis von ca. 2 : 1. Versuche, das reine Monoinsertionsprodukt durch Veränderung der Reaktionszeit und -temperatur zu isolieren, blieben erfolglos. Da trotz mehrtägiger Reaktionszeit das Produktverhältnis bei

-25°C kaum verändert wird, handelt es sich vermutlich um eine Gleichgewichtsreaktion.



Das IR-Spektrum des Gemisches zeigt eine Verdopplung der Anzahl der ν(C-O)-Banden (1957, 1933, 1886 und 1859 cm^{-1}), deren Aufspaltungsmuster mit dem photochemischen Gemisch 15 vergleichbar ist, daher wurde zunächst eine cis-trans-Isomerie angenommen[49]. Wie später gezeigt wird, sind aber die beiden Absorptionen bei 1957 und 1885 cm^{-1} dem Diinsertionsprodukt 15b eindeutig zuzuordnen, während die anderen beiden zu dem Monoinsertionsprodukt 15a gehören. Analog kann man beim ^{1}H-NMR-Spektrum verfahren. Somit ist 15a, wenn auch nicht rein erhalten, doch zumindest spektroskopisch identifiziert (vgl. Tab. 16). Erst die Umsetzung bei 25°C verläuft einheitlich und liefert in quantitativer Ausbeute gelbgrünes Diinsertionsprodukt $Ph_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp \cdot 2\ SO_2$ [15b]. Das Absorptionsmuster im ν(C-O)-Bereich weist eindeutig auf das trans-Isomere hin. Bei höherer Temperatur (60°C) erleidet 15 in flüssigem SO_2 teilweise Zersetzung, so daß das Triinsertionsprodukt $Ph_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp \cdot 3\ SO_2$ [15c] nicht analysenrein erhalten wird. Auf Grund des IR-Spektrums kann 15c jedoch an Hand der

ν(C-O)-Absorptionen identifiziert werden, da die kurzwellige Verschiebung der ν(C-O)-Frequenzen erfahrungsgemäß von Mono- zum Triinsertionsprodukt zunimmt.

Tab. 15: Umsetzungen von Diorganyl(h-cyclopentadienyl)(triorganylphosphan)(triorganylstannyl)molybdän (M = $Mo(CO)_2(PPh_3)Cp$, M* = $Mo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$) (Reaktionszeit 24 h)

Edukt	Temp. (°C)	Produkte		Farbe, Lösl.[c]	Ausb. (%)	Schmp. (°C)
15	-25	$(PhSO_2)Ph_2SnM$[a]	15a	gelbgrün, +	95	
	25	$(PhSO_2)_2PhSnM$	15b	gelbgrün, +	100	73
	60	$(PhSO_2)_3SnM$[b]	15c	gelb, +	85	95
16	-25	$(MeSO_2)Me_2SnM$	16a	gelb, +	100	70
	25	$(MeSO_2)_2MeSnM$	16b	hellgrün, +	90	115
	60	$Me_3SnM \cdot S_2O_5$	16c	dkl.grün, +	85	150
17	-25	keine Reaktion				
	25	$(PhSO_2)_2PhSnM^*$	17a	gelbgrün, +	100	140
18	-25	$(MeSO_2)Me_2SnM^*$	18a	gelblich, +	90	Öl

[a] Gemisch von 15a und 15b (s. Text)

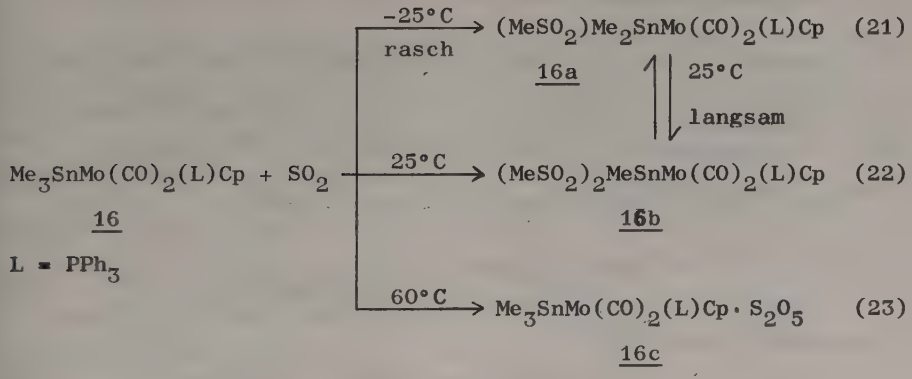
[b] Partielle Zersetzung

[c] Löslichkeit in chlorierten Solvenzien (+ löslich, - unlöslich)

6.2. Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)(trimethylstannyl)(triphenylphosphan)molybdän

Analog wie bei dem Phenylderivat 15 bilden sich aus 16 bei verschiedenen Reaktionsbedingungen (-25 bis 60°C) Mono- und Diinsertionsprodukte 16a-c. Im Gegensatz zur Phenylverbindung erfolgt

die Diinsertion hier langsam, so daß selbst bei Raumtemperatur noch eine geringe Menge von 16a zu erkennen ist. Auch hier



scheint es sich um eine Gleichgewichtsreaktion zu handeln. Wie aus den Gl. 21, 22 hervorgeht, erfolgt jedoch der erste Reaktionsschritt spontan, und die Gleichgewichtsreaktion selbst verläuft langsam. Dadurch zeigt das IR-Spektrum des Rohprodukts vier ν(C-O)-Banden, die mit dem Gemisch von 15a und 15b vergleichbar sind. Wegen des unterschiedlichen Löslichkeitsverhaltens in Ether läßt sich jedoch hier das Diinsertionsprodukt 16b von 16a leicht abtrennen. Das Monoinsertionsprodukt 16a selbst kann durch Umsetzung bei -25°C in hoher Ausbeute rein erhalten werden (vgl. Tab. 15). Bei höherer Temperatur (60°C) erfolgt keine weitere Insertion mehr, sondern eine partielle Oxidation unter Bildung von $(MeSO_3)(MeSO_2)MeSnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$ [16c].

Insgesamt ist das Verhalten von 16 mit den Rheniumderivaten 6 und 8 (vgl. S. 14, 25) vergleichbar. Wie dort konnte auch hier keine Spaltung der Zinn-Metall-Bindung, im Gegensatz zur unsubstituierten Verbindung 13, festgestellt werden[49]. Die Phosphansubstitution führt somit zu einer deutlichen Aktivierung der

Sn-C-Bindung bzw. zu einer Stabilisierung der Sn-M-Bindung.

6.3. Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triphenylstannyl)(triphenylphosphit)molybdän[50)]

Im Gegensatz zu der triphenylphosphansubstituierten Verbindung 15 reagiert 17 bei -25°C nicht mit flüssigem Schwefeldioxid. Erst bei Raumtemperatur werden 2 Mol SO_2 unter Bildung von $(PhSO_2)_2PhSnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$ [17a] aufgenommen.

$Ph_3SnMo(CO)_2(L)Cp$ (17, L = $P(OPh)_3$)

$\xrightarrow{-25°C}$ keine Reaktion (24)

$\xrightarrow[2\ SO_2]{25°C}$ $(PhSO_2)_2PhSnMo(CO)_2(L)Cp$ (17a) (25)

Bei 60°C erfolgt Zersetzung, so daß keine charakteristischen Produkte mehr isoliert werden. Die Reaktivität von 17 ist somit mehr mit dem unsubstituierten Komplex 10 als mit 15 vergleichbar.

6.4. Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)(trimethylstannyl)(triphenylphosphit)molybdän

18 erweist sich wie 16 als sehr reaktiv gegenüber flüssigem SO_2 und liefert bereits bei -25°C das Monoinsertionsprodukt $(MeSO_2)Me_2SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$ [18a]. 18a stellt ein hellgelbes, zähflüssiges Öl dar, das nur in chlorierten Solvenzien löslich ist und sich daher durch Waschen mit Ether und Dekantieren reinigen läßt.

$Me_3SnMo(CO)_2(L)Cp$ (L = $P(OPh)_3$, 18) $\xrightarrow[1\ SO_2]{-25°C}$ $(MeSO_2)Me_2SnMo(CO)_2(L)Cp$ (18a) (26)

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt deutlich eine Insertion in die Zinn-Methyl-Bindung an und stützt die angegebene Zusammensetzung. Bei Raumtemperatur erhält man ein gelbgrünes, übelriechendes Produkt, das auf eine Solvolyse hindeutet. Die genaue Zusammensetzung kann daher nicht ermittelt werden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum sind jedoch die Resonanzsignale von 18a noch deutlich zu erkennen. Daraus läßt sich schließen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des zweiten Insertionsschritts geringer als bei 16 ist. Wie beim Triphenylphosphan-Komplex 16 ist auch hier eine Aktivierung der Sn-C-Bindung bemerkbar. Die Triphenylphosphit-Substitution führt jedoch zu einer drastischen Herabsetzung der Reaktionsbereitschaft und Stablität des Komplexes.

6.5. Diskussion der Schwingungsspektren von phosphansubstituierten Komplexen[50)]

Im IR-Spektrum von 15a-c, 16a, 17a und 18a lassen sich im Bereich zwischen 1100 und 830 cm^{-1} Absorptionen erkennen, die vorwiegend (SO_2)-Valenzschwingungscharakter aufweisen und somit auf eine Sulfinato-O-Verknüpfung hindeuten. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Zuordnung von ν_{as} und $\nu_s(SO_2)$ in den Triphenylphosphit-Komplexen 17a und 18a, da sie im Bereich zahlreicher intensiver ν(P-O)-Schwingungen auftreten, so daß sie nur mit geringer Intensität zu beobachten sind. In allen Fällen läßt sich die erwartete kurzwellige Verschiebung der ν(C-O)-Frequenzen gegenüber dem jeweiligen Ausgangsprodukt deutlich erkennen (vgl. Tab. 16). Außerdem beobachtet man eine Zunahme der kurzwelligen Verschiebung der ν(C-O)-Banden von 15a bis 15c bzw. 16a bis 16b um ca. 20 - 30 cm^{-1}, was auf den steigenden Insertionsgrad (stärkere

Tab. 16: ν(C-O)-Frequenzen (Lsg. $CHCl_3$) und ν(S-O)-Frequenzen (fest, KBr) der Insertionsprodukte 15a-c, 16a-c und 17a, 18a (in cm^{-1})

Verb.	ν(C-O)		ν(S=O)		ν(S-O-Sn)
15a	1933 m	1859 sst	1105 sch	1094 st	850 m,br
15b	1957 m	1885 sst	1110 sch	1094 st	837 m,br
15c	1977 m	1911 sst	1312 st	1148 st	830 m
			1290 st,br	1093 st	
				984 st,br	
16a	1924 m	1851 sst	1094 st	1070 sch	860 m,br
16b	1953 m	1862 sst	1094 st	1075 sch	918 m
			1002 st		855 st,br
16c	1962 m	1890 sst	1310 st	1139 st	829 s
			1285 st,br	1095 m	
				960 st,br	
17a	1974 m	1907 sst	1100 m		830 m,br
18a	1941 m*	1874 sst*	1095 m,br*		850 m,br*

* Filmspektrum

π-Rückbindung des Liganden) zurückzuführen ist. Im Vergleich dazu zeigen 16b und 16c nur eine Frequenzdifferenz von etwa 10 cm^{-1}. Die kurzwelligen S-O-Absorptionsbanden in 15c und 16c deuten auf eine partielle Oxidation zum Sulfonat hin.

6.6. Diskussion der ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren[50]

Im Tab. 17 sind die ^{1}H- und $^{31}P-\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von allen Reaktionsprodukten zusammengestellt. Die zunehmende Tieffeldverschiebung der C_5H_5-Ringprotonen gegenüber den Ausgangsprodukten deutet auf einen steigenden Insertionsgrad hin. Bei den Methylderivaten 16a,b und 18a treten die CH_3-S- und CH_3-Sn-Protonen im erwarteten Verhältnis auf und zeigen ausschließlich eine Insertion in die Sn-C-Bindung an. 16c weist dagegen 3 Singuletts mit etwa gleicher Intensität auf (vgl. Abb. 11) und belegt die unterschiedliche Umgebung der drei Methylgruppen. Die chemische Verschiebung von 2,68 und 1,35 ppm entspricht den an Schwefel bzw. Zinn gebundenen Methylprotonen. Das Methylsignal bei 3,29 ppm ist ungewöhnlich tieffeldverschoben und läßt sich nur mit einer Sulfinato-S- oder Sulfonato-Ligandenanordnung erklären. Zum Vergleich seien die Werte für $CH_3S(O)_2Mn(CO)_5$ und $CH_3S(O)_2Fe(CO)_2Cp$[62] (δ = 3,15 ppm) sowie $CH_3SO_2SCH_3$[42] (δ = 3,29 ppm) angeführt.

Vergleicht man die ^{31}P-NMR-Spektren der Insertionsprodukte mit den entsprechenden Ausgangsprodukten, so findet bei den Triphenylphosphan-Verbindungen eine Hochfeldverschiebung statt, während bei Triphenylphosphit-Komplexen Tieffeldverschiebung auftritt. Die relative chemische Verschiebung in den Phosphan- und Phosphit-Komplexen ist also genau gegenläufig. Dieses merkwürdige Verhalten läßt sich so erklären, daß beim Phosphan-Ligand die σ-Donorwirkung und beim Phosphit-Ligand die π-Akzeptorwirkung vorherrscht. Wie an einer Reihe phosphinsubstituierter Wolframkomplexe, $Me_3SnW(CO)_2(PR_3)Cp$, nachgewiesen wurde[34], zeigt ein Phosphanligand bei der Koordination an ein Metallzentrum durchschnittlich eine doppelt so große Tieffeldverschiebung wie ein Phosphitligand. Daraus folgt, daß die Tieffeldverschiebung um so größer ausfällt, je

Tab. 17: ^{1}H- und ^{31}P-$\{^{1}H\}$-NMR-Daten (80 MHz) von 15a-c, 16a-c und 17a, 18a (^{1}H: Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard; ^{31}P: Lsg. CH_2Cl_2, ext. H_3PO_4-Standard)

Verb.	$\delta(C_5\underline{H}_5)$ [ppm]	$\delta(C\underline{H}_3S)$ [a]	$\delta(C\underline{H}_3Sn)$ [a]	$J(^{119,117}Sn-^{1}H)$ [Hz]	$J(^{31}P-C_5H_5)$ [Hz]	$\delta(^{31}P)$ [ppm]
15a	5,10 d				0,90	65,65
15b	5,18 d				0,98	62,56
15c	5,42 d				_[b]	63,08
16a	5,06 d	2,44 s(1)	0,80 s(2)	42[c]	1,0	67,75
16b	5,16 d	2,54 s(2)	1,19 s(1)	38[c]	_[b]	63,27
16c	5,28 d	2,68 s(1)	1,35 s(1)	38[c]	_[b]	62,05
		3,29 s(1)				
17a	5,08 d				_[b]	95,98
18a	4,88 d	2,38 s(1)	0,64 s(2)	45,0 43,6	_[b]	88,86

[a] in Klammern relative Intensität

[b] Dublett zu schlecht aufgelöst

[c] ^{119}Sn- und ^{117}Sn-Kopplung nicht aufgelöst

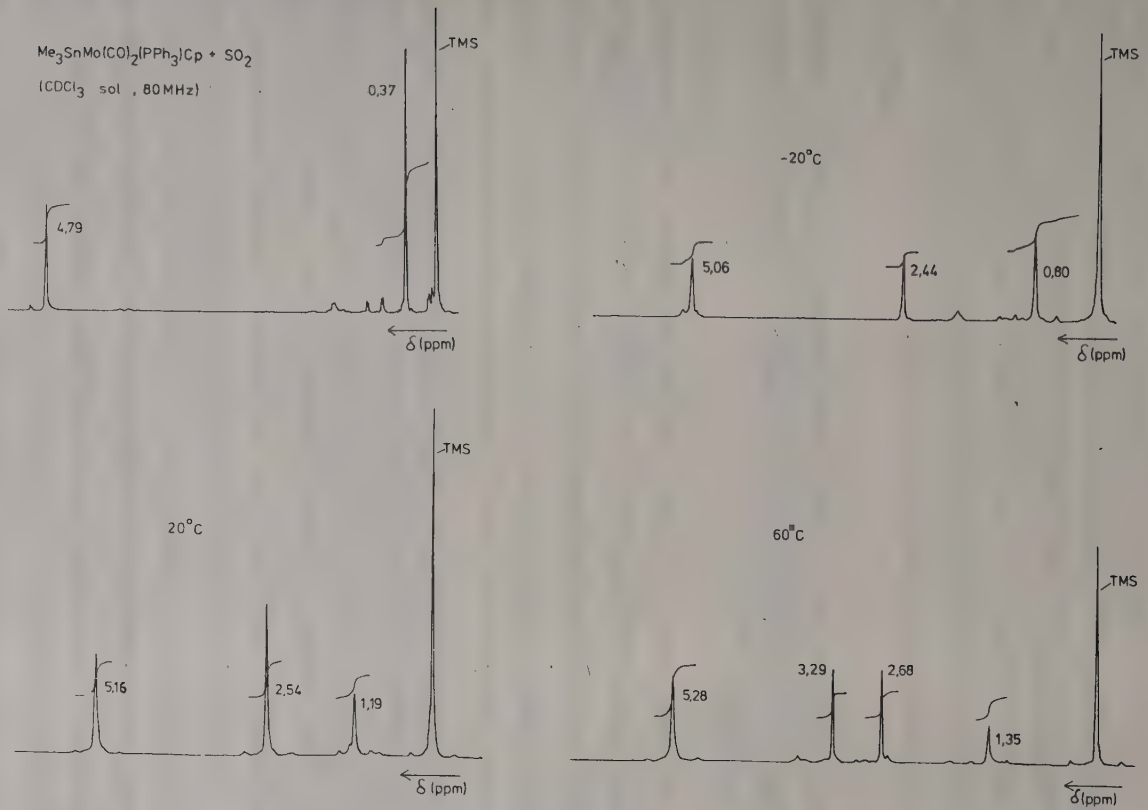


Abbildung 11. ^{1}H-NMR-Spektren von 16 und 16a-c (Lösung in $CDCl_3$, int. TMS-Standard)

höher die σ-Donorwirkung des Liganden ist. Umgekehrt nimmt die Hochfeldverschiebung mit steigender π-Akzeptorstärke zu. Die SO_2-Insertion bewirkt sowohl eine Abnahme der σ-Donorwirkung des Phosphanliganden als auch eine Verringerung der π-Akzeptorstärke des Phosphitliganden. Den chemischen Beweis dafür liefert der stufenweise Verlauf der Insertion. Würde nämlich die Donorwirkung des Phosphans mit dem Insertionsgrad zunehmen, ließen sich Mono- und Diinsertionsprodukte nicht isolieren.

7. Das Verhalten von Tetraethylammonium-pentacarbonyl(triorganylstannyl)chromat(-I),-molybdat(-I) und -wolframat(-I) gegenüber flüssigem SO_2[50)]

Das vorherige Kapitel zeigte, daß für den Ablauf der elektrophilen Substitution und Insertion der sterische Einfluß des Übergangsmetalls nur eine untergeordnete Rolle spielt. Vielmehr dominieren elektronische Effekte, wie bei der Substitution von CO durch PR_3 deutlich gezeigt wurde. Eine interessante Verbindungsklasse stellen anionische Organozinn-Komplexe dar, die von Ellis[23)] synthetisiert wurden. Die Phenylzinnderivate der VIa-Metalle sind überraschend stabil gegen Oxidation und Hydrolyse. Ihr Reaktionsverhalten wird maßgeblich davon abhängen, ob die negative Ladung am Metall konzentriert oder über das gesamte Molekül delokalisiert ist. Im ersten Fall wird der elektrophile Angriff am Übergangsmetall erfolgen, im anderen Fall ist eine Aktivierung der Sn-C-Bindungen zu erwarten. Somit bieten solche Komplexe erstmals die Möglichkeit, die Wirkung eindeutig elektronegativer Carbonylreste zu untersuchen.

7.1. Tetraethylammonium-pentacarbonyl(triphenylstannyl)chromat(-I), -molybdat(-I) und -wolframat(-I)

Bereits bei -25°C gehen 19, 20 und 21 eine Reaktion mit SO_2 ein. Die Komplexe lösen sich auf und färben die Lösung grün, braun und rot. Während bei 19 erst nach ca. 2 h eine Farbveränderung erfolgt, tritt bei 20 und 21 eine spontane Farbänderung auf, die auf eine zunehmende Reaktionsbereitschaft von Chrom bis Wolfram hindeutet.

$[Ph_3SnM(CO)_5]^-$ (M = Cr, 19; Mo, 20; W, 21)

$\xrightarrow[1\ SO_2]{-25°C}$ $[(PhSO_2)Ph_2SnCr(CO)_5]^-$ (27)
19a (Ausb. 75 %)

$\xrightarrow[3\ SO_2]{-25°C}$ $[(PhSO_2)_3SnM(CO)_5]^-$ (28)
20a (Ausb. 83 %)
21a (Ausb. 80 %)

Nach dem Abziehen von SO_2 werden bei 19 das grüne Monoinsertionsprodukt 19a (Schmp. u. Z. 145°C), bei 20 und 21 das braune bzw. dunkelgelbe Triinsertionsprodukt 20a (Schmp. 65°C) und 21a (Schmp. 78°C) isoliert.

7.2. Diskussion der IR-Spektren

19a zeigt bei 945 cm^{-1} eine intensive, breite Absorption, die mit dem Manganderivat $[(PhSO_2)_2PhSnMn(CO)_5]_n$ [1b] vergleichbar ist und für eine Sulfinato-O,O'-Verknüpfung spricht. Die Aufspaltung der typischen Phenyl-Schwingungen (vgl. Tab. 18) deutet auf eine Einschiebung in die Zinn-Phenyl-Bindung hin.

Tab. 18: Charakteristische IR-Frequenzen [cm^{-1}] der Anion-Komplexe 19a - 21a (fest, KBr; ν(C-O): THF-Lsg., ausgeblendet)

19a	20a	21a	Zuordnung
2062 ss	2080 s[a)]	2065 ss	ν(C-O)
-	1988 m[a)]	1978 m	
1939 sst	1948 st[a)]	1933 sst	
1908 sch	1890 sch[a)]	1879 m-st	
1440 m	1443 m-st	1445 m-st	ν(C-C)/S
1432 m-st	-	-	ν(C-C)/Sn
	1090 st	1125 st,br[b)]	ν(S=O)
945 st,br	960 m,br	940 st,br[b)]	ν(SO_2)
	903 st		
	839 st,br	840 sst,br[b)]	ν(S-O-Sn)
756 m	756 st	755 st	γ(CH)/S
730 m-st	-	-	γ(CH)/Sn

a) Lsg. in $CHCl_3$

b) sehr schlecht aufgelöst

Auch aus den Spektren von 20a und 21a folgt die Spaltung von Zinn-Kohlenstoff-Bindungen, da die charakteristischen Zinn-Phenyl-Substituentenschwingungen um 1430 und 730 cm^{-1} nicht mehr vorhanden sind. Das Muster der ν(S-O)-Banden zwischen 1100 und 800 cm^{-1} weist darauf hin, daß einzähnige und zweizähnige Liganden-funktionen nebeneinander vorliegen. Die ν(C-O)-Absorptionen von 19a - 21a sind im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen 19 - 21[23)] um 30 - 40 cm^{-1} kurzwellig verschoben. Die π-Akzeptorwirkung der Triphenylzinn-Gruppe führt zu einer Delokalisierung der negativen Ladung und damit zur Stabilisierung des Anion-Komplexes.

8. Diskussion des Reaktionsablaufs der SO_2-Insertion

Die Einschiebungsreaktionen mit SO_2 folgen im wesentlichen den für Halogen- und Halogenidspaltungen ermittelten Gesetzmäßigkeiten[12-14,39] und basieren auf einem elektrophilen Angriff des ungesättigten Moleküls. Auch hier hängt die Angriffsrichtung vom Organorest am Zinn ab, und zwar werden Arylderivate bevorzugt an der Sn-C-Bindung, Alkylderivate an der Sn-M-Bindung gespalten. Daß der Reaktionsverlauf auch vom Übergangsmetall M abhängt, zeigen die Ausnahmen, die in dieser Arbeit beobachtet wurden. In $Me_3SnMn(CO)_5$ wird nur die Sn-Mn-Bindung angegriffen, während bei $Me_3SnRe(CO)_5$ eine Einschiebung in die Sn-C-Bindung erfolgt. Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß mit Bortrifluorid eine Spaltung der Sn-C-Bindung auch im Manganderivat erfolgt[12].

$$Me_3Sn\text{-}Re(CO)_5 + SO_2 \longrightarrow (MeSO_2)Me_2Sn\text{-}Re(CO)_5$$

$$Me_3Sn\text{-}Mn(CO)_5 + 2\ BF_3 \longrightarrow [Me_2Sn\text{-}Mn(CO)_5]^+[BF_4]^- + MeBF_2$$

Sterische Faktoren wie die Größe des Übergangsmetallatoms und seine Fähigkeit zur Koordinationserweiterung werden ebenfalls in der Literatur diskutiert und zur Interpretation der Reaktionsgeschwindigkeit der Jodierung herangezogen[13,14]. In der VI. Nebengruppe spielt dieser sterische Einfluß jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Das zeigt sich besonders deutlich an der fehlenden Reaktivität von $Ph_3SnCr(CO)_3Cp$ gegenüber SO_2, da der Angriff an der Zinn-Phenyl-Bindung zu erwarten ist und nicht an der Zinn-Metall-Bindung wie es beim Trimethylzinnderivat der Fall war. Vielmehr dominieren hier die elektronischen Effekte, wie bei der Substitution einer trans-ständigen Carbonylgruppe durch die stärkeren σ-Donoren PPh_3 und $P(OPh)_3$ deutlich erkennbar wird.

In den phosphansubstituierten Komplexen erfolgt ausschließlich Insertion in die Sn-C-Bindung, und zwar auch für Trimethylzinnderivate. Die gleiche Aktivierung der Sn-C-Bindung wird durch eine negative Ladung am Komplex erzielt wie die Reaktionen der anionischen Verbindungen, $[Ph_3SnM(CO)_5]^-$ (M = Cr, Mo, W) gezeigt haben.

Eine interessante empirische Korrelation besteht zwischen der Nucleophilie des zugrundeliegenden Carbonylmetallat-Anions[64] und der Reaktivität der Trimethylzinn-Komplexe. Danach sollte die Stabilität der Zinn-Metall-Bindung in dieser Reihe mit steigender Nucleophilie

$$CpCr(CO)_3^- < CpMo(CO)_3^- < Mn(CO)_5^- < CpW(CO)_3Cp^- \ll$$

$$Re(CO)_5^- < CpNiCO^- \approx CpRu(CO)_2^- < CpFe(CO)_2^- \quad \text{zunehmen.}$$

Mit Ausnahme der Eisenverbindung stimmen die Ergebnisse der SO_2-Insertion mit dieser Beziehung überein. Wie die Literaturangabe[21] und eigene Versuche zeigen, verläuft die Umsetzung von Me_3Sn-$Fe(CO)_2Cp$ unter Spaltung der Zinn-Metall-Bindung. Da die Nucleophilie des Anions bei der Substitution einer CO-Gruppe durch den schwächeren π-Akzeptor PPh_3 erhöht wird[10,64], ist der gegensätzliche Insertionsverlauf bei den Triphenylphosphan-Komplexen leicht verständlich.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Die Umsetzungen bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts von SO_2 (-10°C) wurden in speziellen Kühlmantelgefäßen unter Durchflußkühlung mit Methanol (Kryostat UK 50 der Firma Wobser, Lauda) durchgeführt. Bei höheren Temperaturen fanden Einschlußrohre aus dickwandigem Glas Verwendung. Schwefeldioxid wurde mit konz. Schwefelsäure, Phosphorpentoxid und Molekularsieb getrocknet und über einen "Rechen" in die Bombenrohre einkondensiert.
Die Darstellung aller in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe erfolgte in Schlenkrohren unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer gereinigten N_2-Atmosphäre mit getrockneten und N_2-gesättigten Lösungsmitteln.

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Organozinnhalogenide Me_3SnCl, Me_2SnCl_2 und Ph_2SnCl_2 erhält man mit Hilfe der Kozeschkow-Reaktion[65] aus $SnCl_4$ und der entsprechenden Menge Tetraorganostannan. Triphenylzinnchlorid ist ein Geschenk der Farbwerke Hoechst; Triphenylphosphan von der BASF. Die Metallcarbonyle wurden nach bekannten Hochdrucksynthesen[66,67] gewonnen. Die Ausgangsprodukte 1 - 8 wurden nach Literaturmethoden[1,6] durch Umsetzung der entsprechenden Menge Organozinn-halogenid mit Natrium-pentacarbonylmetallat, $Na[M(CO)_5]$ (M = Mn, Re), in THF dargestellt. 9 - 14 stellt man nach Graham[6] aus $Na[M(CO)_3Cp]$ (M = Cr, Mo, W) und der entsprechenden Menge Organozinn-halogenid her. Die Darstellung von 15 - 18 erfolgte durch thermische[33] und photochemische[53]

Reaktion von 10 und 13 mit Triphenylphosphan oder Triphenylphosphit. Die Anion-Komplexe 19 - 21 sind aus Ph_3SnLi, $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) und Et_4NBr zugänglich[23].

1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffwerte wurden mikroelementaranalytisch mit Anlagen der Firma Perkin-Elmer, Modell 240, bzw. Carlo-Erba, Modell 1104, ermittelt.

Der Schwefelgehalt wurde entweder durch Schöniger-Aufschluß und Titration mit Bariumperchlorat (Indikator Thorin)[68] oder gravimetrisch (s. unten) bestimmt.

Zur Schwefel- und Metallbestimmung wurden die Substanzen in der Parrbombe aufgeschlossen[69]. Schwefel wird als $BaSO_4$ gefällt und gravimetrisch bestimmt. Mangan wird als MnO_2 abgetrennt, mit HCl aufgenommen und mit Titriplex III komplexometrisch[70] titriert. Molybdän und Wolfram wurden gravimetrisch durch Fällung als Oxinat, $MO_2(oxin)_2$ (M = Mo, W) bestimmt.

1.4. Bemerkungen zu den Messungen

IR: IR 12 Beckman-Spektralphotometer

FIR: IFS 114 C Fourier-Spektrometer für fernes Infrarot, Firma Bruker Physik

NMR: WP 80 Multikern-Spektrometer von Bruker (80 MHz)
HFX 90 Multikern-Spektrometer von Bruker (90 MHz)

MS: MAT 711 A Massenspektrometer, Firma Varian, Bremen (70 eV, 200°C Quellentemperatur, Direkteinlaß)

DTA/TG: Thermowaage der Firma Netzsch, Modell 429

Molmassebestimmung: Dampfdruckosmometer der Firma Knauer

1.5. SO_2-Insertion in Organozinn-Übergangsmetall-Komplexe

Allgemeine Vorschrift: 0.5 - 3.0 g des Organozinn-Übergangsmetall-Komplexes werden in einem 50 ml Einschlußrohr mit etwa 25 ml flüssigem SO_2 unter den angegebenen Bedingungen umgesetzt. Nach beendeter Reaktion dampft man das SO_2 ab, nimmt die Reaktionsprodukte mit Ether auf, um die gebildeten etherunlöslichen Verbindungen von nicht umgesetztem Ausgangsprodukt und Nebenprodukten abzutrennen. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und, sofern vorhanden, der Rückstand weiter untersucht. Die Reaktionsprodukte werden individuell verschieden aufgearbeitet.

2. Triorganozinn-pentacarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe

2.1. Umsetzung von $Ph_3SnMn(CO)_5$

2.1.1. Umsetzung bei -25°C/24 h: Das Reaktionsprodukt wird gründlich mit etwa 60 ml Ether gewaschen und vorsichtig filtriert (D 4). Als Rückstand bleibt $[(PhSO_2)_2PhSnMn(CO)_5]_n$ [1b]. Im Filtrat wurde nicht umgesetztes Ausgangsprodukt (95 %) (IR-spektroskopisch identifiziert) zurückgewonnen.

Ansatz: 3.10 g (5.7 mmol) $Ph_3SnMn(CO)_5$

Ausbeute: 160 mg (4 %) $[(PhSO_2)_2PhSnMn(CO)_5]_n$

$C_{23}H_{15}MnO_9S_2Sn$ (673.13)

Ber.	C 41.04	H 2.24	S 9.52
Gef.	C 41.24	H 2.09	S 9.24

2.1.2. Umsetzung bei 20°C/24 h: Im Ether-Filtrat findet man neben $(PhSO_2)_2PhSnMn(CO)_5$ [1c] geringe Mengen Ausgangsprodukt, das durch mehrmaliges Waschen mit Petrolether (30 - 50) bei -20°C vollständig entfernt wird. Der etherunlösliche Rückstand enthält

ein Gemisch von 1b und 1c (vgl. Tab. 2), das sich durch Waschen mit Dichlormethan trennen.

Ansatz: 3.0 g (5.5 mmol) $Ph_3SnMn(CO)_5$

Ausbeute: 0.3 g (8 %) $[(PhSO_2)_2PhSnMn(CO)_5]_n$ [1b]

2.5 g (65 %) $(PhSO_2)_2PhSnMn(CO)_5$ [1c]

$C_{23}H_{15}MnO_9S_2Sn$ (673.13)

	Ber.	C 41.04	H 2.24	S 9.52	Mn 8.16
1b	Gef.	C 39.43	H 2.39	S 10.12	Mn 7.89
1c	Gef.	C 39.46	H 2.29	S 9.30	Mn 8.24

Molmasse von 1c (osmometr. in CH_2Cl_2) 644

2.1.3. Umsetzung bei 20°C/96 h: Nach dem Abdampfen des überschüssigen SO_2 bleibt $(PhSO_2)_3SnMn(CO)_5$ [1d] zurück. Es wird durch gründliches Waschen mit kaltem Ether und Trocknen im Hochvakuum gereinigt.

Ansatz: 2.0 g (3.66 mmol) $Ph_3SnMn(CO)_5$

Ausbeute: 2.6 g (95 %) $(PhSO_2)_3SnMn(CO)_5$

$C_{23}H_{15}MnO_{11}S_3Sn$ (737.19)

Ber.	C 37.47	H 2.05	S 13.05
Gef.	C 36.16	H 2.46	S 12.70

2.1.4. Umsetzung bei 60°C/24 h: Das Reaktionsprodukt wird wie unter Abschn. 2.1.3 aufgearbeitet. Das entstandene 1d ist durch Zersetzungsprodukte verunreinigt und kann durch Säulenchromatographie (Cellulose "Avicel", Firma Merck) gereinigt werden. Die Säule wird mit n-Hexan gefüllt und die Substanz in THF gelöst eingebracht. Man eluiert dreimal mit je 25 ml n-Hexan, n-Hexan/THF-Gemisch (1:1) und THF oder Benzol. Die letzte Fraktion enthält die gewünschte Verbindung.

Ansatz: 2.8 g (5.22 mmol) $Ph_3SnMn(CO)_5$

Ausbeute: 3.5 g (100 %) $(PhSO_2)_3SnMn(CO)_5$

$C_{23}H_{15}MnO_{11}S_3Sn$ (737.19)

Ber.	C 37.47	H 2.05	S 13.05	Mn 7.45
Gef.	C 32.54	H 1.76	S 12.80	Mn 7.10

2.2. Umsetzungen von $Ph_3SnRe(CO)_5$

2.2.1. Umsetzung bei -25°C/24 h: Das Reaktionsprodukt wird wie unter Abschn. 2.1.3 aufgearbeitet. Im Gegensatz zu 1a wandelt sich $[PhS(O)O]_2PhSnRe(CO)_5$ [2a] in CH_2Cl_2 erst nach 3 Tagen in das schwerlösliche 2b um, dabei erfolgt partielle Hydrolyse. Die Umlagerung läßt sich durch Erhitzen der trockenen Substanz auf 100°C im Hochvakuum (3 h) beschleunigen, verläuft aber nicht einheitlich.

Ansatz: 450 mg (0.66 mmol) $Ph_3SnRe(CO)_5$

Ausbeute: 280 mg (52 %) $[PhS(O)O]_2PhSnRe(CO)_5$

$C_{23}H_{15}O_9ReS_2Sn$ (804.36)

Ber.	C 34.34	H 1.88	S 7.97
Gef.	C 34.54	H 1.88	S 8.05

2.2.2. Umsetzung bei 20°C/24 h: Das Reaktionsprodukt $(PhSO_2)_3SnRe(CO)_5$ [2c] wurde mit CH_2Cl_2 aufgenommen und säulenchromatographisch (s. Abschn. 2.1.4) gereinigt.

Ansatz: 540 mg (0.79 mmol) $Ph_3SnRe(CO)_5$

Ausbeute: 420 mg (61 %) $(PhSO_2)_3SnRe(CO)_5$

$C_{23}H_{15}O_{11}ReS_3Sn$ (868.43)

Ber.	C 31.81	H 1.74	S 11.08
Gef.	C 31.56	H 2.00	S 11.07

2.2.3. Umsetzung bei 60°C/24 h: Das Reaktionsprodukt bei 60°C wurde wie oben verarbeitet, jedoch wird 2c in Benzol statt Dichlormethan gelöst, da sonst die Abtrennung des schwerlöslichen Nebenprodukts $PhS(O)_2Re(CO)_5$ nicht gelingt.

Ansatz: 810 mg (1.19 mmol) $Ph_3SnRe(CO)_5$

Ausbeute: 980 mg (95 %) $(PhSO_2)_3SnRe(CO)_5$

$C_{23}H_{15}O_{11}ReS_3Sn$ (868.43)

Ber. C 31.81 H 1.74 S 11.08

Gef. C 30.97 H 1.84 S 10.55

$PhS(O)_2Re(CO)_5$

$C_{11}H_5O_7SRe$ (467.42)

Ber. C 28.26 H 1.08 S 6.85

Gef. C 24.72 H 1.28 S 7.44

MS: m/e 468 $[M]^{+\cdot}$; IR (fest, KBr), ν(S-O): 1198 und 1045 cm^{-1}

2.3. Umsetzungen von $Me_3SnMn(CO)_5$

2.3.1. Umsetzung bei -25°C/24 h: Das Reaktionsprodukt wird mit 10 ml Ether gewaschen. Als Rückstand bleibt gelbes, schwerlösliches $Me_3SnMn(CO)_5 \cdot 1{,}5\ SO_2$ [3a].

Ansatz: 1,0 g (2.79 mmol) $Me_3SnMn(CO)_5$

Ausbeute: 1.08 g (85 %) $Me_3SnMn(CO)_5 \cdot 1{,}5\ SO_2$

$C_8H_9MnO_8S_{1,5}Sn$ (454.88)

Ber. C 21.22 H 1.99 S 10.57

Gef. C 21.35 H 2.04 S 10.16

2.3.2. Umsetzung bei 20°C/24 h: Das Rohprodukt wird mit 10 ml CH_2Cl_2 gewaschen (vgl. Lit.[18]). Es entstehen etwa gleiche Mengen einer schwerlöslichen (A) und einer leichtlöslichen Fraktion (B), deren C,H,S-Werte sich nur wenig unterscheiden. Die genaue

Zusammensetzung ist noch ungeklärt. Wiederholung der Umsetzung mit verkürzter Reaktionszeit (5 h) führt zum gleichen Ergebnis.

(A) Gef. C 18.45 H 2.83 S 8.46

(B) Gef. C 19.58 H 1.84 S 9.83

2.4. Umsetzungen von $Me_3SnRe(CO)_5$

Die Umsetzungen bei -25°C und 20°C verlaufen gleich. Das Rohprodukt wird mit n-Hexan aufgenommen und gründlich gewaschen. Als Rückstand hinterbleibt reines $(MeSO_2)Me_2SnRe(CO)_5$ [4a].

2.4.1. Umsetzung bei -25°C/24 h:

Ansatz: 640 mg (1.31 mmol) $Me_3SnRe(CO)_5$

Ausbeute: 434 mg (60 %) $(MeSO_2)Me_2SnRe(CO)_5$

$C_8H_9O_7ReSSn$ (554.11)

Ber. C 17.34 H 1.64 S 5.78

Gef. C 16.87 H 2.16 S 6.07

2.4.2. Umsetzung bei 20°C/24 h:

Ansatz: 950 mg (1.94 mmol) $Me_3SnRe(CO)_5$

Ausbeute: 794 mg (74 %) $(MeSO_2)Me_2SnRe(CO)_5$

$C_8H_9O_7ReSSn$ (554.11)

Ber. C 17.34 H 1.64 S 5.78

Gef. C 18.83 H 1.94 S 6.48

3. Diorganozinn-bis(pentacarbonylmangan und -rhenium)-Komplexe

3.1. Umsetzungen von $Ph_2Sn[Mn(CO)_5]_2$

Da bei 20°C/48 h keine Reaktion beobachtet wurde, beschränkt sich der Versuch auf 60°C.

3.1.1. Umsetzung bei 60°C/96 h: Das Rohprodukt wurde mit ca. 20 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Aus dem Filtrat scheidet sich nach Zugabe von n-Hexan $Ph_2Sn[Mn(CO)_5]\cdot 3\ SO_2$ [5a] ab, das abfiltriert (D 3) und im Hochvak. getrocknet wird. Außerdem bilden sich geringe Mengen eines schwerlöslichen, zinnfreien Nebenprodukts der annähernden Zusammensetzung $Mn_4(CO)_{11}\cdot SO_2$ [48].

Ansatz: 1.46 g (2.20 mmol) $Ph_2Sn[Mn(CO)_5]_2$

Ausbeute: 1.75 g (93 %) $Ph_2Sn[Mn(CO)_5]_2\cdot 3\ SO_2$

$C_{22}H_{10}Mn_2O_{16}S_3Sn$ (855.07)

Ber. C 30.91 H 1.18 S 11.25 Mn 12.85

Gef. C 32.56 H 1.53 S 10.87 Mn 12.89

$Mn_4(CO)_{11}\cdot SO_2$

$C_{11}Mn_4O_{13}S$ (591.93)

Ber. C 22.32 S 5.42

Gef. C 20.42 S 6.37

MS: m/e 528 $[Mn_4(CO)_{11}]^{+\cdot}$

IR (fest, KBr), ν(S-O): 1260 und 1050 cm^{-1}

3.2. Umsetzungen von $Ph_2Sn[Re(CO)_5]_2$

Im Gegensatz zu 5 (s. oben) nimmt 6 bereits bei -25°C 2 Mol SO_2 unter Bildung von $[PhS(O)O]_2Sn[Re(CO)_5]_2$ [6a] auf. Durch mehrmaliges Waschen mit Ether läßt sich 6a rein erhalten.
Die Umsetzungen bei 20 und 60°C verlaufen gleich und führen lediglich zu einer Steigerung der Ausbeute.

3.2.1. Umsetzung bei -25°C/24 h:

Ansatz: 520 mg (0.56 mmol) $Ph_2Sn[Re(CO)_5]_2$

Ausbeute: 355 mg (60 %) $[PhS(O)O]_2Sn[Re(CO)_5]_2$

$C_{22}H_{10}O_{14}Re_2S_2Sn$ (1053.53)

Ber. C 25.08 H 0.96 S 6.09

Gef. C 24.89 H 0.87 S 6.25

3.2.2. Umsetzung bei 20°C/24 h:

Ansatz: 1.06 g (1.15 mmol) $Ph_2Sn[Re(CO)_5]_2$

Ausbeute: 1,20 g (100 %) $[PhS(O)O]_2Sn[Re(CO)_5]_2$

$C_{22}H_{10}O_{14}Re_2S_2Sn$ (1053.53)

Ber. C 25.08 H 0.96 S 6.09

Gef. C 25.15 H 0.98 S 6.17

3.2.3. Umsetzung bei 60°C/24 h:

Ansatz: 455 mg (0.49 mmol) $Ph_2Sn[Re(CO)_5]_2$

Ausbeute: 518 mg (100 %) $[PhS(O)O]_2Sn[Re(CO)_5]_2$

$C_{22}H_{10}O_{14}Re_2S_2Sn$ (1053.53)

Ber. C 25.08 H 0.96 S 6.09

Gef. C 24.61 H 0.93 S 5.87

3.3. Umsetzungen von $Me_2Sn[Mn(CO)_5]_2$

Das Reaktionsgemisch wurde analog wie in Abschn. 2.3.2 verarbeitet. Dabei erhält man ebenso 2 Produkte. Als Nebenprodukte erhält man schwerlösliche Sulfate [$\nu_a(SO_4)$ = 1100 cm^{-1}] durch Oxidation der SO_2-Brückenfunktion. Analysenreine Produkte konnten aber nicht isoliert werden.

3.4. Umsetzungen von $Me_2Sn[Re(CO)_5]_2$

3.4.1. Umsetzung bei -25°C/24 h: Nach dem Abdampfen des SO_2 nimmt man das Reaktionsprodukt mit Ether auf. Das nicht umgesetzte Ausgangsprodukt kann durch Waschen mit 20 ml Ether/CH_2Cl_2-Gemisch entfernt werden, und man erhält analysenreines

$(MeSO_2)MeSn[Re(CO)_5]_2$ [8a]. Analog wurde das Diinsertionsprodukt $[MeS(O)O]_2Sn[Re(CO)_5]_2$ [8b] durch Umsetzung bei 20 und 60°C gewonnen.

Ansatz: 1.23 g (1.50 mmol) $Me_2Sn[Re(CO)_5]_2$

Ausbeute: 1.06 g (80 %) $(MeSO_2)MeSn[Re(CO)_5]_2$

$C_{12}H_6O_{12}Re_2SSn$ (865.3)

Ber. C 16.66 H 0.70 S 3.71

Gef. C 16.35 H 0.62 S 3.85

3.4.2. Umsetzung bei 20°C/24 h: s. Abschn. 3.4.1.

Ansatz: 0.98 g (1.22 mmol) $Me_2Sn[Re(CO)_5]_2$

Ausbeute: 1.08 g (95 %) $[MeS(O)O]_2Sn[Re(CO)_5]_2$

$C_{12}H_6O_{14}Re_2S_2Sn$ (929.40)

Ber. C 15.51 H 0.65 S 6.90

Gef. C 15.68 H 0.64 S 5.70

Molmasse (osmometr. in $CHCl_3$) 882

3.4.3. Umsetzung bei 60°C/24 h: s. Abschn. 3.4.1.

Ansatz: 470 mg (0.59 mmol) $Me_2Sn[Re(CO)_5]_2$

Ausbeute: 545 mg (100 %) $[MeS(O)O]_2Sn[Re(CO)_5]_2$

$C_{12}H_6O_{14}Re_2S_2Sn$ (929.40)

Ber. C 15.51 H 0.65 S 6.90

Gef. C 15.42 H 0.56 S 6.81

4. Tricarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triorganylstannyl)chrom, -molybdän und -wolfram

4.1. Umsetzungen von $Ph_3SnCr(CO)_3Cp$

4.1.1. Umsetzung bei 25°C/48 h: Trotz zweitägiger Reaktionszeit konnte kein Insertionsprodukt nachgewiesen werden.

Das Ausgangsprodukt 9 wurde unverändert zurückgewonnen. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zur Zersetzung.

4.2. Umsetzungen von $Ph_3SnMo(CO)_3Cp$

4.2.1. Umsetzung bei 25°C/24 h: Nach Abdampfen des überschüssigen Schwefeldioxids wird das gelbgrüne $(PhSO_2)_2PhSnMo(CO)_3Cp$ [10a] mit Ether aufgenommen und filtriert (D 3) und im Hochvak. getrocknet.

Ansatz: 1.03 g (1.74 mmol) $Ph_3SnMo(CO)_3Cp$

Ausbeute: 1.07 g (85 %) $(PhSO_2)_2PhSnMo(CO)_3Cp$

$C_{26}H_{20}MoO_7S_2Sn$ (723.20)

Ber.	C 43.18	H 2.78	S 8.86	Mo 13.26
Gef.	C 42.71	H 2.89	S 8.43	Mo 13.85

4.3. Umsetzungen von $Ph_3SnW(CO)_3Cp$

4.3.1. Umsetzung bei 25°C/24 h: s. Abschn. 4.2.1.

Ansatz: 1.5 g (2.19 mmol) $Ph_3SnW(CO)_3Cp$

Ausbeute: 1.39 g (78 %) $(PhSO_2)_2PhSnW(CO)_3Cp$

$C_{26}H_{20}O_7S_2SnW$ (811.10)

Ber.	C 38.50	H 2.48	S 7.91	W 22.66
Gef.	C 38.27	H 2.77	S 7.93	W 22.38

4.4. Umsetzungen von $Ph_2Sn[W(CO)_3Cp]_2$

$Ph_2Sn[W(CO)_3Cp]_2$ ist gegenüber flüssigem SO_2 im Temperaturbereich von -25 bis 60°C auch bei längerer Reaktionszeit inert.

4.5. Umsetzungen von $Me_3SnMo(CO)_3Cp$

4.5.1. Umsetzung bei -25°C/24 h: s. Abschn. 4.2.1.

Ansatz: 350 mg (0.86 mmol) $Me_3SnMo(CO)_3Cp$

Ausbeute: 405 mg (100 %) $Me_3SnSO_2Mo(CO)_3Cp$ [13a]

$C_{11}H_{14}MoO_5SSn$ (472.92)

Ber. C 27.93 H 2.98 S 6.78 Mo 20.28

Gef. C 27.78 H 2.83 S 6.96 Mo 20.57

4.5.2. Umsetzung bei 25°C/24 h: Das entstehende Diinsertionsprodukt $Me_3Sn(SO_2)_2Mo(CO)_3Cp$ [13b] bleibt als schwarze ölige Substanz zurück. Durch Zugabe von Diethylether, Abkühlen mit flüssiger Luft und Anreiben kann es als Feststoff erhalten werden.

Ansatz: 425 mg (1.04 mmol) $Me_3SnMo(CO)_3Cp$

Ausbeute: 530 mg (95 %) $Me_3Sn(SO_2)_2Mo(CO)_3Cp$

$C_{11}H_{14}MoO_7S_2Sn$ (537.00)

Ber. C 24.60 H 2.62 S 11.94 Mo 17.86

Gef. C 23.56 H 2.73 S 11.32 Mo 17.92

Molmasse (osmometr. in $CHCl_3$) 579

4.6. Umsetzungen von $Me_3SnW(CO)_3Cp$

4.6.1. Umsetzung bei -25°C/24 h: s. Abschn. 4.2.1.

Ansatz: 520 mg (1.05 mmol) $Me_3SnW(CO)_3Cp$

Ausbeute: 563 mg (96 %) $Me_3SnSO_2W(CO)_3Cp$ [14a]

$C_{11}H_{14}O_5SSnW$ (560.82)

Ber. C 23.56 H 2.52 S 5.72 W 32.78

Gef. C 23.37 H 2.68 S 5.97 W 32.25

4.6.2. Umsetzung bei 25°C/24 h: Das entstehende Diinsertionsprodukt $Me_3Sn(SO_2)_2W(CO)_3Cp$ [14b] wird wie bei 13b gereinigt (s. Abschn. 4.5.2.).

Ansatz: 480 mg (0.97 mmol) $Me_3SnW(CO)_3Cp$

Ausbeute: 543 mg (90 %) $Me_3Sn(SO_2)_2W(CO)_3Cp$

$C_{11}H_{14}O_7S_2SnW$ (624.94)

Ber. C 21.14 H 2.26 S 10.26 W 29.42

Gef. C 21.04 H 2.45 S 9.98 W 29.19

Molmasse 626 (massenspektrometr. bez. auf ^{120}Sn und ^{184}W)

5. Darstellung der phosphansubstituierten Komplexe

$Me_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$ [16] und $Me_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$ [18] wurden nach Lit.[33,53] dargestellt.

5.1. Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)(triphenylstannyl)molybdän

Zur Synthese von $Ph_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$ [15] wurde nach zwei Methoden verfahren:

a) thermisch: 10 und PPh_3 werden in 30 ml Diglyme unter Rückfluß 12 h gekocht. Nach dem Abkühlen setzt sich 15 als farbloser feiner Niederschlag ab, wird filtriert (D 3), zweimal mit je 5 ml n-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ansatz: 1.04 g (1.74 mmol) $Ph_3SnMo(CO)_3Cp$

457.2 mg (1.74 mmol) PPh_3

Ausbeute: 1.30 g (90 %) $Ph_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$

$C_{43}H_{35}MoO_2PSn$ (829.4)

Ber. C 62.27 H 4.25

Gef. C 62.18 H 4.09

Molmasse 830 (massenspektrometr. bez. auf ^{120}Sn und ^{96}Mo)

b) photochemisch: 10 und PPh_3 werden in 300 ml n-Hexan gelöst und 24 h belichtet (Hg-Hochdrucklampe TQ-150, Hanau).

Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und das verbleibende rote Öl ca. 30 min mit Ethanol gekocht. Der unlösliche Rückstand wird schnell heiß filtriert (D 3) und i. Vak. getrocknet. Beim Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/n-Hexan-Gemisch (1:1) fällt $PhMo(CO)_2(PPh_3)Cp$ als gelber, kristalliner Niederschlag aus (Schmp. 174°C).

Ansatz: 2.0 g (3.36 mmol) $Ph_3SnMo(CO)_3Cp$
880 mg (3.36 mmol) PPh_3

Ausbeute: 1100 mg (59 %) $PhMo(CO)_2(PPh_3)Cp$

$C_{31}H_{25}O_2MoP$ (556.45)
Ber. C 66.91 H 4.52
Gef. C 67.15 H 4.36

Molmasse 556 (massenspektrometr. bez. auf ^{96}Mo)

IR: ν(C-O) (Lsg. $CHCl_3$) 1950 m, 1864 cm^{-1} sst

^1H-NMR: (Lsg. $CDCl_3$) 4,85 ppm δ(C_5H_5), J(^{31}P-Cp) 1,47 Hz

^{31}P-[^1H]-NMR: (Lsg. CH_2Cl_2) 69,84 ppm δ(^{31}P)

5.2. Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triphenylphosphit)(triphenylstannyl)molybdän

10 und $P(OPh)_3$ werden in etwa 30 ml Diglyme unter Rückfluß 24 h gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand i THF aufgenommen. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60; 0.063-0.200 mm: Firma Merck) in n-Hexan/THF-Gemisch (1:1) erhält man ein gelbes Eluat. Nach dem Einengen wird die Lösung auf -35°C abgekühl wobei $Ph_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$ [17] in Form hellgelber Kristalle (Schmp. 167°C) ausfällt.

Ansatz: 1.13 g (1.89 mmol) $Ph_3SnMo(CO)_3Cp$
590 mg (1.89 mmol) $P(OPh)_3$

Ausbeute: 750 mg (45 %) $Ph_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$

$C_{43}H_{35}MoO_5PSn$ (877.35)

Ber. C 58.87 H 4.02

Gef. C 58.74 H 3.95

Molmasse 878 (massenspektrometr. bez. auf ^{120}Sn und ^{96}Mo).

6. Dicarbonyl(h-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)(triorganylstannyl)molybdän

6.1. Umsetzungen von $Ph_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$

6.1.1. Umsetzung bei -25°C/24 h: Nach dem Abdampfen des überschüssigen SO_2 wird das Reaktionsprodukt mit Diethylether aufgenommen und filtriert (D 3). Der Rückstand (Ausb. 95 %) besteht aus einem schwer trennbaren Gemisch aus $(PhSO_2)Ph_2SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$ [15a] und $(PhSO_2)_2PhSnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$ [15b] im Verhältnis etwa 2 : 1. Die Identifizierung erfolgte auf spektroskopischem (IR, ^1H-NMR) Wege.

6.1.2. Umsetzung bei 25°C/24 h: Das Reaktionsprodukt wird wie unter Abschn. 6.1.1 aufgearbeitet. Der Rückstand erweist sich als reines 15b.

Ansatz: 650 mg (0.78 mmol) $Ph_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$

Ausbeute: 746 mg (100 %) $(PhSO_2)_2PhSnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$

$C_{43}H_{35}MoO_6PS_2Sn$ (957.48)

Ber. C 53.94 H 3.68 S 6.70

Gef. C 53.55 H 3.47 S 6.21

6.1.3. Umsetzung bei 60°C/24 h: Das ölige Reaktionsprodukt wird durch Zugabe von Ether und Anreiben zur Kristallisation gebracht und filtriert (D 3). $(PhSO_2)_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$ [15c] bleibt als Rückstand (Ausb. 85 %), konnte jedoch nicht rein

erhalten werden. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich des IR-Spektrums (vgl. Tab. 14) mit dem bei -25 und +25°C erhaltenen Produkt.

6.2. Umsetzungen von $Me_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$

6.2.1. Umsetzung bei -25°C/24 h: Das entstehende $(MeSO_2)Me_2Sn-Mo(CO)_2(PPh_3)Cp$ [16a] wird wie unter Abschn. 6.1.1 beschrieben gereinigt.

Ansatz: 460 mg (0.72 mmol) $Me_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$

Ausbeute: 500 mg (100 %) $(MeSO_2)Me_2SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$

$C_{28}H_{29}MoO_4PSSn$ (707.20)

Ber.	C 47.56	H 4.13	S 4.53	Mo 13.57
Gef.	C 47.32	H 3.97	S 4.29	Mo 13.87

Molmasse 693 (osmometr. in $CHCl_3$)

6.2.2. Umsetzung bei 25°C/24 h: Das Reaktionsprodukt besteht aus $(MeSO_2)_2MeSnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$ [16b], außerdem ist hier noch eine geringe Menge des Monoinsertionsprodukts 16a vorhanden. Im Gegensatz zu 15a (vgl. Abschn. 6.1.1.) läßt sich hier das Gemisch durch reichliches Waschen mit Ether abtrennen. Als Rückstand erhält man hellgrünes, analysenreines 16b.

Ansatz: 950 mg (1.49 mmol) $Me_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$

Ausbeute: 1030 mg (90 %) $(MeSO_2)_2MeSnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$

$C_{28}H_{29}MoO_6PS_2Sn$ (771.26)

Ber.	C 43.61	H 3.79	S 8.31
Gef.	C 43.15	H 3.68	S 8.09

6.2.3. Umsetzung bei 60°C/24 h: Nach dem Abziehen des überschüssigen SO_2 bleibt ein dunkelgrünes Öl zurück und wird mit ca. 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach Zugabe von Diethylether fällt

ein dunkelgrüner Feststoff der annähernden Zusammensetzung $Me_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp \cdot S_2O_5$ [16c] aus.

Ansatz: 680 mg (1.06 mmol) $Me_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$

Ausbeute: 697 mg (85 %) $(MeSO_3)(MeSO_2)MeSnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$

$C_{28}H_{29}MoO_7PS_2Sn$ (787.26)

Ber. C 42.72 H 3.71 S 8.15

Gef. C 42.93 H 3.39 S 7.64

6.3. Umsetzungen von $Ph_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$

6.3.1. Umsetzung bei -25°C/24 h: Im Gegensatz zu 15 liefert 17 bei dieser Temperatur keine Reaktion.

6.3.2. Umsetzung bei 25°C/24 h: Das entstehende Diinsertionsprodukt $(PhSO_2)_2PhSnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$ [17a] bleibt als gelbgrüne ölige Substanz zurück. Durch Zugabe von CH_2Cl_2/n-Pentan-Gemisch und Ausfrieren kann es als Feststoff erhalten werden.

Ansatz: 950 mg (1.08 mmol) $Ph_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$

Ausbeute: 1086 mg (100 %) $(PhSO_2)_2PhSnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$

$C_{43}H_{35}MoO_9PS_2Sn$ (1005.48)

Ber. C 51.36 H 3.51 S 6.37

Gef. C 51.59 H 3.71 S 6.58

6.4. Umsetzungen von $Me_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$

6.4.1. Umsetzung bei -25°C/24 h: 18 reagiert bereits bei -25°C mit flüssigem SO_2. $(MeSO_2)Me_2SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$ [18a] läßt sich nicht als Feststoff isolieren, sondern als hellgelbes Öl. Die Reinigung erfolgt durch Waschen und Dekantieren mit Ether.

Ansatz: 500 mg (0.72 mmol) $Me_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$

Ausbeute: 490 mg (90 %) $(MeSO_2)Me_2SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$

$C_{28}H_{29}MoO_7PSSn$ (755.19)

Ber. C 44.53 H 3.87 S 4.24

Gef. C 44.21 H 3.69 S 4.55

7. Tetraethylammonium-pentacarbonyl(triorganylstannyl)chromat(-I), -molybdat(-I) und -wolframat(-I)

Allgemeine Vorschrift: 19 - 21 reagieren bereits bei -25°C spontan mit SO_2. Die Reaktionsprodukte fallen mit Ausnahme der Chromverbindung 19a als Öle an und lassen sich durch Zugabe von CH_2Cl_2/n-Pentan-Gemisch und Ausfrieren fest erhalten. Bei 25°C zersetzen sich 19 - 21, hier zeigen die Reaktionsprodukte im IR-Spektren keine ν(C-O)-Absorptionen mehr.

7.1. Umsetzung von $[Ph_3SnCr(CO)_5]^-NEt_4^+$

Ansatz: 750 mg (1.12 mmol) $[Ph_3SnCr(CO)_5]^-NEt_4^+$

Ausbeute: 620 mg (75 %) $[(PhSO_2)Ph_2SnCr(CO)_5]^-NEt_4^+$

$C_{31}H_{35}CrNO_7SSn$ (736.38)

Ber. C 50.56 H 4.79 N 1.90 S 4.35

Gef. C 49.78 H 4.23 N 1.65 S 4.52

7.2. Umsetzung von $[Ph_3SnMo(CO)_5]^-NEt_4^+$

Ansatz: 1100 mg (1.54 mmol) $[Ph_3SnMo(CO)_5]^-NEt_4^+$

Ausbeute: 1160 mg (83 %) $[(PhSO_2)_3SnMo(CO)_5]^-NEt_4^+$

$C_{31}H_{35}MoNO_{11}S_3Sn$ (908.44)

Ber. C 40.99 H 3.88 N 1.54 S 10.59

Gef. C 40.95 H 4.10 N 1.77 S 10.24

7.3. Umsetzung von $[Ph_3SnW(CO)_5]^-NEt_4^+$

Ansatz: 1200 mg (1.49 mmol) $[Ph_3SnW(CO)_5]^-NEt_4^+$

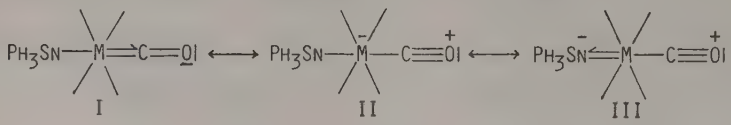
Ausbeute: 1190 mg (80 %) $[(PhSO_2)_3SnW(CO)_5]^-NEt_4^+$

$C_{31}H_{35}NO_{11}S_3SnW$ (996.25)

Ber.	C 37.37	H 3.54	N 1.41	S 9.65
Gef.	C 36.83	H 3.52	N 1.39	S 9.85

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Verhalten von Organozinn-Übergangsmetall-Komplexen des Typs R_3SnML_n und $R_2Sn(ML_n)_2$ (L = CO, h-C_5H_5, PR'_3) gegenüber flüssigem Schwefeldioxid.
SO_2 hat sich als brauchbare Sonde zur Untersuchung der elektrophilen Substitution und Insertion erwiesen, da es meist zu einheitlichen, leicht identifizierbaren Produkten führt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Reaktionsrichtung sowohl vom Organorest R (R = Ph, Me) als auch vom Übergangsmetall M abhängt.
Die Trimethylzinn-Gruppe erhöht die Ladungsdichte am Übergangsmetall (6-Donorwirkung) und erleichtert im allgemeinen die Spaltung der Zinn-Metall-Bindung. Triphenylzinn-Gruppen ziehen Ladung vom Metallcarbonylfragment ab (π-Akzeptorwirkung) und bewirken vorwiegend Insertion in Zinn-Kohlenstoff-Bindungen.

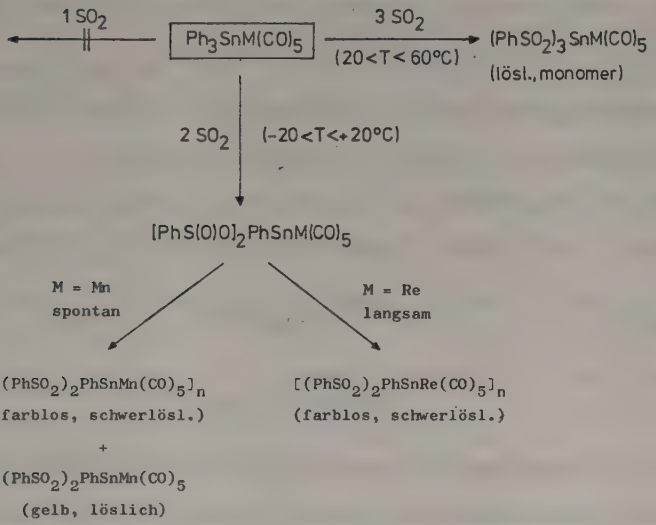


I II III

So verläuft die Umsetzung von $Ph_3SnM(CO)_5$ (M = Mn, Re) mit flüssigem Schwefeldioxid unter Spaltung der Sn-C-Bindung und Einschiebung von 2 - 3 Mol SO_2.

In $Me_3SnMn(CO)_5$ wird erwartungsgemäß die Sn-Mn-Bindung angegriffen. Dagegen erfolgt bei $Me_3SnRe(CO)_5$ Insertion in eine Sn-C-Bindung unter Bildung von $(MeSO_2)Me_2SnRe(CO)_5$. Von $Me_2Sn[Re(CO)_5]_2$ konnten ein Mono- (T = -25°C) und ein Disulfinat (T = 20 - 60°C) isoliert werden. Wie beim Trimethylzinn-derivat findet auch hier nur eine Einschiebung in Sn-C-Bindungen statt; die extrem stabilen Zinn-Rhenium-Bindungen werden nicht angegriffen.

Reaktionsschema von $Ph_3SnM(CO)_5$ (M = Mn, Re) mit fl. SO_2



Auffallend ist die geringe Reaktionsbereitschaft von $Ph_2Sn[Mn(CO)_5]_2$, die im Gegensatz zur Labilität der Zinn-Mangan-Bindung in $Me_2Sn-[Mn(CO)_5]_2$ steht. Das entsprechende Rheniumderivat $Ph_2Sn[Re(CO)_5]_2$ liefert dagegen unabhängig von der Reaktionstemperatur (-25 bis 60°C) das Diinsertionsprodukt $(PhSO_2)_2Sn[Re(CO)_5]_2$.

Analog wie die entsprechende Eisenverbindung $Ph_3SnFe(CO)_2Cp$ reagiert $Ph_3SnM(CO)_3Cp$ (M = Mo,W) erst bei +25°C mit SO_2 zum Diinsertionsprodukt. Das Chromderivat erweist sich als sehr reaktionsträge und setzt sich selbst nach 2 Tagen nicht mit SO_2 um.

$$Ph_3SnM(CO)_3Cp + 2\ SO_2 \xrightarrow{25°C} (PhSO_2)_2PhSnM(CO)_3Cp$$

M = Mo, W ; M = Cr, keine Reaktion

Die Trimethylzinnderivate $Me_3SnM(CO)_3Cp$ (M = Mo, W) nehmen in Abhängigkeit von der Temperatur 1 oder 2 Mol SO_2 unter Spaltung der Zinn-Metall-Bindung und Bildung verbrückter

$Me_3Sn(SO_2)_nM(CO)_3Cp$-Einheiten auf. Allgemein läßt sich feststellen, daß zwischen Molybdän und Wolfram kein wesentlicher Unterschied im Reaktionsverhalten besteht.

Die fehlende Reaktivität des Chromderivats konnte durch eine negative Ladung am Komplex aufgehoben werden.
So reagiert $Ph_3SnM(CO)_5^-$ (M = Cr, Mo, W) bereits bei -25°C rasch zu Mono- (M = Cr) bzw. Triinsertionsprodukten (M = Mo, W).

$$Ph_3SnM(CO)_5^- + n\ SO_2 \xrightarrow{-25°C} [Ph_3SnM(CO)_5 \cdot n\ SO_2]^-$$

M = Cr, n = 1 ; M = Mo, W, n = 3

Die Einschiebung erfolgt ausschließlich in die Sn-C-Bindung. Diese Verhalten weist auf eine Delokalisierung der negativen Ladung und Aktivierung der Sn-C-Bindungen hin.

Die gleiche Aktivierung der Sn-C-Bindung wird auch durch Substitution der trans-ständigen CO-Gruppe mit den stärkeren σ-Donoren Triphenylphosphan und -phosphit erzielt. $Ph_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$ bildet bereits bei -25°C ein schwer trennbares Gemisch aus Mono- und Diinsertionsprodukt. Erst bei +25°C kann das Diinsertionsprodukt, $(PhSO_2)_2PhSnMo(CO)_2PPh_3Cp$, rein isoliert werden.

$Ph_3SnMo(CO)_2(L)Cp$

L = CO;	T = -25°C	, keine Reaktion
	T = 25°C	, n = 2 Mol SO_2
L = PPh_3;	T = -25°C	, n = 1 und 2 Mol SO_2
	T = 25°C	, n = 2 Mol SO_2
	T = 60°C	, n = 3 Mol SO_2
L = $P(OPh)_3$;	T = -25°C	, keine Reaktion
	T = 25°C	, n = 2 Mol SO_2

In allen Fällen erfolgt Insertion in die Zinn-Phenyl-Bindung.

Im Bereich von -25 bis 25°C nimmt $Me_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$ schrittweise 1 oder 2 Mol SO_2 auf. Bei 60°C erfolgt keine weitere Insertion mehr, sondern eine partielle Oxidation unter Bildung von Sulfonaten, $(MeSO_3)(MeSO_2)MeSnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$. Eine Spaltung der Zinn-Metall-Bindung konnte in keinem Fall festgestellt werden. Die Triphenylphosphan-Substitution führt also bei den Trimethylzinn-Komplexen zu einer vollständigen Änderung der Reaktionsrichtung.

$Me_3SnMo(CO)_2(L)Cp$

L = CO;	T = -25°C , n = 1 Mol SO_2	Sn-M-Bindung	
	T = 25°C , n = 2 Mol SO_2	Sn-M-Bindung	
L = PPh_3;	T = -25°C , n = 1 Mol SO_2	Sn-C-Bindung	
	T = 25°C , n = 2 Mol SO_2	Sn-C-Bindung	
	T = 60°C , n = 2 Mol SO_2	Sn-C-Bindung	(part. Oxid.)
L = $P(OPh)_3$;	T = -25°C , n = 1 Mol SO_2	Sn-C-Bindung	

$Ph_3SnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$ reagiert erst bei 25°C unter Bildung von $(PhSO_2)_2PhSnMo(CO)_2[P(OPh)_3]Cp$. Das Trimethylzinnderivat liefert bei -25°C das Monoinsertionsprodukt, dabei findet ebenfalls Einschiebung in die Sn-C-Bindung statt. Die Substitution mit $P(OPh)_3$ führt zwar zu einer Aktivierung der Sn-C-Bindung, Reaktionsbereitschaft und Stabilität des Komplexes werden jedoch herabgesetzt. Die Ergebnisse zeigen gleichzeitig, daß der sterische Einfluß des Übergangsmetalls für die SO_2-Insertion von sekundärer Bedeutung ist, vielmehr dominieren hier die elektronischen Effekte.

LITERATUR

1) R.D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc. 84, 2486 (1962).

2) R.D. Gorsich (Ethyl Corp.) U.S. 3 050 537 vom 21.8.1962; Chem. Abstr. 57, 16657 b (1962).

3) T.P. Whaley und V. Norman (Ethyl Corp.) U.S. 3 071 493 vom 1.1.1963; Chem. Abstr. 58, 4325 e (1963).

4) R.D. Gorsich (Ethyl Corp.) U.S. 3 099 666 vom 30.7.1963; Chem. Abstr. 59, 14926 c (1963).

5) S. Warwel und W. Laarz, Z. Naturforsch. 32b, 1145 (1977).

6) W.A.G. Graham, W. Jetz, P.B. Simons und J.A.J. Thompson, Inorg. Chem. 5, 2217 (1966); H.R.H. Patil und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 5, 1401 (1966).

7) J.A.J. Thompson und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 6, 1365 (1967

8) A.N. Nesmeyanov et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 156, 612 (1964); Chem. Abstr. 61, 5173 d (1964); Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1969, 529; Chem. Abstr. 71, 61523 k (1969).

9) D.H. Harris, M.F. Lappert, J.S. Poland und W. Mc Farlane, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 311.

10) S. Onaka, H. Sano et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 726, 1851, 2135 (1971); 48, 258 (1975); 45, 1271 (1973).

11) R.A. Burnham und S.R. Stobart, J. Organomet. Chem. 86, C 45 (1975); J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1269; 1977, 1489.

12) H.C. Clark und A.T. Rake, J. Organomet. Chem. 74, 29 (1974); R.E.J. Bichler, H.C. Clark, B.K. Hunter und A.T. Rake, J. Organomet. Chem. 69, 367 (1974); M.R. Booth, D.J. Cardin, N.A.D. Carey, H.C. Clark und B.R. Sreenathan, J. Organomet. Chem. 21, 171 (1970).

13) J.R. Chipperfield et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 2042, 2048; 1977, 485, 921.

14) J.R. Chipperfield et al., J. Organomet. Chem. 121, 185 (1976); 102, 417 (1975).

15) U. Kunze und J.D. Koola, J. Organomet. Chem. 80, 281 (1974).

16) U. Kunze, Rev. Si, Ge, Sn and Pb Compounds 2, 251 (1977).

17) A. Wojcicki, Acc. Chem. Res. 4, 344 (1971); Adv. Organomet. Chem. 12, 32 (1974).

18) N.A.D. Carey und H.C. Clark, Can. J. Chem. 46, 643 (1968).

19) R.C. Edmondson und M.J. Newlands, Chem. Commun. 1968, 1219; R.C. Edmondson, D.S. Field und M.J. Newlands, Can. J. Chem. 49, 618 (1971).

20) R.F. Bryan und A.R. Manning, Chem. Commun. 1968, 1220.

21) R.E.J. Bichler und H.C. Clark, J. Organomet. Chem. 23, 427 (1970).

22) U. Kunze und L. Steinmann, J. Organomet. Chem. 150, 39 (1978).

23) J.E. Ellis, S.G. Hentges, D.G. Kalina und G.P. Hagen, J. Organomet. Chem. 97, 79 (1975).

24) P.W. Schenk und R. Steudel in G. Nickless, Inorganic Sulfur Chemistry, 1. Aufl., S. 367, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1968.

25) W. Strohmeier und J.F. Guttenberger, Chem. Ber. 97, 1871 (1964).

26) U. Kunze, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1970.

27) W. Kitching und C.W. Fong, Organomet. Chem. Rev. A 5, 281 (1970).

28) E. Lindner, U. Kunze, G. Ritter und A. Haag, J. Organomet. Chem. 24, 119 (1970).

29) D.J. Cardin, S.A. Keppie und M.F. Lappert, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 365 (1968).

30) E.W. Abel und S. Moorhouse, J. Organomet. Chem. 24, 687 (1970).

31) R.A. Burnham, M.A. Lyle und S.R. Stobart, J. Organomet. Chem. 125, 179 (1977).

32) R. Kummer und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 7, 310, 523, 1208 (1968).

33) T.A. George, Inorg. Chem. 11, 77 (1972).

34) T.A. George und C.D. Turnipseed, Inorg. Chem. 12, 394 (1973).

35) W. Malisch, J. Organomet. Chem. 61, C 15 (1973).

36) H.C. Clark und J.H. Tsai, Inorg. Chem. 5, 1407 (1966).

37) U. Kunze und S.B. Sastrawan, J. Organomet. Chem. 154, 223 (1978).

38) U. Kunze und S.B. Sastrawan, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 14, 485 (1978).

39) E.W. Abel und G.V. Hutson, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2339 (1968).

40) G. Vitzthum und E. Lindner, Angew. Chem. 83, 315 (1971); Int. Ed. Engl., 10, 315 (1971).

41) D.S. Field und M.J. Newlands, J. Organomet. Chem. 27, 221 (1971).

42) E. Lindner, U. Kunze und J.D. Koola, J. Organomet. Chem. 31, 59 (1971); 55, 267 (1973).

43) N.A.D. Carey und H.C. Clark, Inorg. Chem. 7, 94 (1968).

44) D.H. Whiffen, J. Chem. Soc. 1956, 1350.

45) U. Kunze und S.B. Sastrawan, Inorg. Nucl. Chem. Lett. eingereicht.

46) J.R. Holmes und H.D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc. 83, 3903 (1961).

47) E.V. van den Berghe und G.P. van der Kelen, J. Organomet. Chem. 11, 479 (1968).

48) P.E. Jaitner und K.E. Schwarzhans, Z. Naturforsch. 32b, 705 (1977).

49) U. Kunze und S.B. Sastrawan, Chem. Ber.112, 3149 (1979).

50) U. Kunze und S.B. Sastrawan, Z. Naturforsch. eingereicht.

51) E.J. Bulten und H.A. Budding, J. Organomet. Chem. 82, 121 (1974).

52) M. Gielen, M. de Clerq und J. Nasielski, Bull. Soc. Chim. Belg. 78, 237 (1969).

53) R.B. King und K.H. Pannel, Inorg. Chem. 7, 2356 (1968).

54) W.R. Cullen, J.R. Sams und J.A.J. Thompson, Inorg. Chem. 10, 843 (1971).

55) A.R. Manning, J. Chem. Soc. A 1968, 651.

56) J.W. Faller und A.S. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 91, 1550 (1969); 92, 5852 (1970).

57) P. Kalck und R. Poilblanc, J. Organomet. Chem. 19, 115 (1969); 24, 445 (1970).

59) A.R. Manning, J. Chem. Soc. A 1967, 1984).

60) G. Davidson und D.A. Duce, J. Organomet. Chem. 120, 229 (1976).

61) A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova und N.A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem. 23, 517 (1970).

62) F.A. Hartman und A. Wojcicki, J. Am. Chem. Soc. 88, 844 (1966); J.P. Bibler und A. Wojcicki, J. Am. Chem. Soc. 86, 5051 (1966); M. Graziani, J.P. Bibler, R.M. Montesano und A. Wojcicki, J. Organomet. Chem. 16, 507 (1969).

63) F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. 84, 4432 (1962).

64) R.E. Dessy, R.C. Pohl und R.B. King, J. Am. Chem. Soc. 88, 5121 (1966); R.B. King, Acc. Chem. Res. 3, 417 (1970).

65) K.A. Kozeschkow, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62, 996 (1929); 66, 1661 (1933).

66) H.E. Podall, J.H. Dumm und H. Shapiro, J. Am. Chem. Soc. 82, 1325 (1960).

67) W. Hieber und H. Fuchs, Z. Anorg. Allg. Chem. 248, 256 (1941).

68) E. Wagner, Mikrochim. Acta 1957, 19.

69) B. Wurtzschmitt, Chemiker Ztg. 74, 27 (1950).

70) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck AG, Darmstadt.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer, W. Braun, E. Breitmaier, F. Gönnenwein, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, S. Kemmler-Sack, W. Kraus, H. Krüger, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I.-P. Lorenz, H. Mauser, Eu. Müller, H. Oberhammer, G. Pausewang, W. Rüdorff, F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, E. Stumpp, H. Suhr, W. Zeil.

LEBENSLAUF

Budhi Sardjana Sastrawan,

geboren am 6.06.1950 in Purwokerto, Indonesien, als Sohn des Kaufmanns Ong Ping Lok und seiner Ehefrau Lan Djien geb. Liem.

Schulbesuch

1956 - 1962 Volksschule in Purwokerto

1962 - 1965 Mittelschule in Malang, Indonesien

1965 - 1968 Oberschule Purwokerto

Reifezeugnis vom 13.11.1968

1970 - 1971 Sprachlehrgang am Goethe-Institut in Staufen/Breisgau.

Prüfung zur Feststellung der Hochschulreife.

Studium

ab SS 1971 Chemie-Studium an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen, Abschluß des Diplomchemiker-Vorexamens am 17.10.1973, Diplomchemiker-Hauptexamen November 1976.

Diplomarbeit vom 15.12.1976 bis 30.06.1977

Thema: "Das Verhalten von Organozinn-pentacarbonylmanganaten in flüssigem Schwefeldioxid"

Die Dissertation schloß sich an in der Zeit von August 1977 bis Oktober 1979 unter Leitung von Doz. Dr. U. Kunze am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.

Seit 1976 bin ich mit Marianne geb. Klute verheiratet.

Geburt unseres Sohnes Ronald am 28.03.1976

Geburt unserer Tochter Rita am 27.07.1979.

Herstellung:
Sprint-Druck GmbH
7000 Stuttgart-30
Wienerstr. 117, Tel. 81 26 69